

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780043491.6

[51] Int. Cl.

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 25/14 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/16 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

[43] 公开日 2009年11月18日

[11] 公开号 CN 101583269A

[51] Int. Cl. (续)

A01P 7/04 (2006.01)

A01P 13/02 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

B01J 13/04 (2006.01)

[22] 申请日 2007.11.21

[21] 申请号 200780043491.6

[30] 优先权

[32] 2006.11.23 [33] EP [31] 06024299.7

[86] 国际申请 PCT/EP2007/010073 2007.11.21

[87] 国际公布 WO2008/061721 英 2008.5.29

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.22

[71] 申请人 加特微胶囊股份公司

地址 奥地利埃本福斯

[72] 发明人 V·卡萨纳希尔内 M·西梅诺谢拉

B·西梅诺谢拉

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 张晓威

权利要求书6页 说明书15页 按照条约第19条的修改4页

[54] 发明名称

含有微胶囊的新型农药制剂

[57] 摘要

本发明涉及氯氟吡氧乙酸或毒死蜱或吡氟酰草胺的新型制剂，其为微囊化的并为水分散粒剂的形式，或作为 ZC 制剂的一部分。而且，本发明涉及含有包封氯氟吡氧乙酸的微胶囊的水分散粒剂，同时该 WDG 还具有在所述微胶囊外部的磺酰脲。而且，我们提供上述活性成分及其组合的 SC 或 ZC 形式的制剂。而且，氯氟吡氧乙酸可以被在室温下为固体且在低于 1100℃ 时熔化的任何生物活性的任何农药代替。本发明还考虑这些制剂的活性物的混合物。

1、含有微胶囊的农药制剂，其特征在于，活性成分二选一地选自组 i) 或组 ii):

(i) 毒死蜱或氯氟吡氧乙酸

(ii) (a) 至少一种磺酰脲

(b) 在室温下为固体且具有低于 110°C 的熔点的一种化合物，优选氯氟吡氧乙酸

在(i)的情况中，所述毒死蜱或氯氟吡氧乙酸在所述微胶囊的内部，在(ii)的情况中，各组(a)或(b)之一二选一地与所述微胶囊的内部或外部。

2、权利要求 1 的农药制剂，其中最终的制剂含有 1-45wt%量的苯乙烯丙烯酸类聚合物、优选阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物。

3、权利要求 1 的农药制剂，其中所述微胶囊的粒度是 1-30 μm 。

4、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，微囊化的材料是组(ii)，并且所述磺酰脲在所述微胶囊的内部而所述化合物(b)在所述微胶囊的外部。

5、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，微囊化的材料是组(ii)，并且所述磺酰脲在所述微胶囊的外部而所述化合物(b)在所述微胶囊的内部。

6、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，微囊化的材料是组(ii)，并且所述磺酰脲在所述微胶囊的内部而所述化合物(b)也在所述微胶囊的内部。

7、前述权利要求的任意合适的组合的农药制剂，其特征在于，所述微胶囊的成壁材料选自：

(a) 芳族异氰酸盐

(b) 脂族异氰酸盐

(c) 任选地，取代五元环的四个氮原子的四个羟基被烷氧基亚烷基代替的甘脲衍生物，其中亚烷基意指亚甲基、亚乙基、亚异丙基，并且烷基意指甲基、乙基、异丙基

并且这种微胶囊具有 1-30 μm 的粒度。

8、前述权利要求的任意合适的组合的农药制剂，其特征在于，SC 型的微囊化的磺酰脲选自酰嘧磺隆、四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、氯磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啉嘧磺隆、氟啉嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、碘磺隆、甲基二磺隆、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、氟嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、砒嘧磺隆、甲嘧磺隆、磺酰磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、苯磺隆、三氟啉磺隆、氟胺磺隆、三氟甲磺隆。

9、具有包封活性成分的微胶囊的水分散粒剂型农药制剂，其特征在于，在所述微胶囊内部的活性成分是氯氟吡氧乙酸，并且最终的制剂具有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、更优选阴离子苯乙烯丙烯酸类聚合物。

10、具有包封活性成分的微胶囊的水分散粒剂型农药制剂，其特征在于，所述活性成分是毒死蜱，并且最终的制剂具有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、更优选阴离子苯乙烯丙烯酸类聚合物。

11、具有包封活性成分的微胶囊的水分散粒剂型农药制剂，其特征在于，在所述微胶囊内部的活性成分是吡氟酰草胺，并且最终的制剂具有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、更优选阴离子苯乙烯丙烯酸类聚合物。

12、实施例 1 的具有包封活性成分的微胶囊的水分散粒剂型农药制剂，其特征在于，在所述微胶囊内部的活性成分是氯氟吡氧乙酸，并且至少一种磺酰脲在所述微胶囊的外部。

13、实施例 2 的具有包封活性成分的微胶囊的水分散粒剂型农药制剂，

其特征在于，在所述微胶囊内部的活性成分是吡氟酰草胺，并且至少一种磺酰脲在所述微胶囊的外部。

14、前述权利要求的任意合适的组合的农药制剂，其特征在于，所述制剂是微胶囊悬浮剂类型，其中氯氟吡氧乙酸在所述微胶囊的内部。

15、前述权利要求的任意合适的组合的农药制剂，其特征在于，微囊化的材料是氯氟吡氧乙酸，制剂的类型是悬浮剂+微胶囊悬浮剂(ZC)，并且至少一种磺酰脲在水相中。

16、实施例 1 的为了获得氯氟吡氧乙酸或吡氟酰草胺或这些活性物与至少一种磺酰脲的组合的 WG 制剂的微囊化方法，其特征在于，用于成壁反应的催化剂是多胺在胶囊化混合物水相中的乳液。

17、农药制剂，其特征在于：

- a) 为水分散粒剂型
- b) 活性成分是氯氟吡氧乙酸
- c) 所述氯氟吡氧乙酸包封在大小为 1-30 μm 的微胶囊中，其壁由聚脲聚合物或聚脲/乙炔脲衍生物的聚合物制成
- d) 所述制剂含有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、优选阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物
- e) 所述制剂含有浓度为 0.1-15 % 的磺基丁二酸盐，以待喷雾的液体的湿重计。

18、农药制剂，其特征在于：

- a) 为水分散粒剂型
- b) 活性成分是吡氟酰草胺
- c) 所述吡氟酰草胺包封在大小为 1-30 μm 的微胶囊中，其壁由聚脲聚合物或聚脲/乙炔脲衍生物的聚合物制成

d) 所述制剂含有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、优选阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物

e) 所述制剂含有浓度为 0.1-15 % 的磺基丁二酸盐，以待喷雾的液体的湿重计。

19、生产权利要求 17 和 18 的制剂的方法，其特征在于，其步骤是：

a) 提供约 75°C 的含有成壁材料、催化剂和活性成分的油相

b) 提供约 75°C 的含有阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物和油溶性乳化剂的水相

c) 将两相混合，之后不久加入月桂酸二烷基锡催化剂并以高剪应力乳化

d) 在相同的温度下使微胶囊变硬，持续约 2 小时

e) 加入阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物和磺基丁二酸盐

f) 在低于所述活性成分的熔点的产品温度下将混合物喷雾干燥。

20、农药制剂，其特征在于：

a) 为水分散粒剂型

b) 活性成分是毒死蜱

c) 所述氯氟吡氧乙酸包封在大小为 1-30 μm 的微胶囊中，其壁由聚脲聚合物或聚脲/乙炔脲衍生物的聚合物制成

d) 所述制剂含有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、优选阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物

e) 所述制剂含有浓度为 0.1-15 % 的磺基丁二酸盐，以待喷雾的液体的湿重计。

21、根据权利要求 19 的方法生产权利要求 20 的农药制剂的方法，其特征在于，使用的催化剂是不溶于水而在水相中乳化的多胺。

22、农药制剂，其特征在于：

a) 为水分散粒剂型

b) 活性成分是:

- i) 至少一种在室温下为固体且具有低于 110°C 的熔点的农药 (排除磺酰脲), 和
- ii) 至少一种选自以下磺酰脲: 酰嘧磺隆、四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、氯磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、氟啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、碘磺隆、磺甲基二磺隆、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、氟嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、砒嘧磺隆、甲嘧磺隆、磺酰磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、三氟甲磺隆; 和所有它们的普通衍生物, 例如甲酯、异辛酯等

c) 所述化合物 i) 包封在大小为 1-30 μm 的微胶囊中, 其壁由聚脲聚合物或聚脲/乙炔脲衍生物的聚合物制成

d) 所述磺酰脲在所述微胶囊的外部

e) 所述制剂含有 1-45 % 的苯乙烯丙烯酸类聚合物、优选阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物

f) 所述制剂含有浓度为 0.1-15 % 的磺基丁二酸盐, 以待喷雾的液体的湿重计。

23、生产权利要求 22 的农药制剂的方法, 其特征在于, 所述方法的步骤是:

a) 提供超过所述非磺酰脲农药约 20-25°C 的含有成壁材料、催化剂和活性成分的油相

b) 提供约 20-25°C 的含有阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物和油性乳化剂的水相

c) 将两相混合, 之后不久加入月桂酸二烷基锡催化剂并以高剪应力乳化

d) 在相同的温度下使所述微胶囊变硬, 持续约 2 小时

e) 加入阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物和磺基丁二酸盐

f) 制备所选的磺酰脲的悬浮剂

- g) 混合微胶囊悬浮剂和所述悬浮剂的混合物
- g) 加入 1-45 % (w/w)的阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物
- h) 加入 0.1-15 % (w/w)的磺基丁二酸盐
- i) 在低于所述活性成分的熔点的产品温度将混合物喷雾干燥。

24、氯氟吡氧乙酸的微囊化 WG 制剂用于杀死植物的用途。

25、吡氟酰草胺的微囊化 WG 制剂用于杀死植物的用途。

26、毒死蜱的微囊化 WG 制剂用于杀死昆虫的用途。

27、磺酰脲和氯氟吡氧乙酸的微囊化 WG 制剂用于杀死植物的用途。

28、与权利要求 24-27 相同的用途，其特征在于，所述制剂是 ZC 型，至少一种磺酰脲在所述微胶囊的外部并且可能用不同类型的农药杀死昆虫和植物。

含有微胶囊的新型农药制剂

背景技术：

众所周知，微囊化技术在农业化学领域中提供其它制剂技术不能提供的优势。

现代农业实践需要控制将生物活性组分施加至目标。这允许：增加化合物在延长的时期内的稳定性，减少环境危害，降低急性毒性并解决各成分之间的不相容性。流体在高技术制剂中用作功能性惰性物，例如容许固体活性成分的胶囊化和调节该活性物质的扩散速度。

还公开了几种基本方法，它们可以分为凝聚（coacervation）、界面聚合法和原位聚合法。大多数可商购的CS（微胶囊悬浮剂）制剂是通过界面聚合法生产的，例如毒死蜱CS、高效氯氟氰菊酯CS、氟咯草酮CS、甲基对硫磷CS。当干燥时，它们可以形成含有微胶囊的水分散粒剂。通过界面聚合法生产CS的通常方法是将活性成分、单体或预聚物溶解在流体（油相）中。将后者分散到含有乳化剂、保护胶体（和最后添加的预聚物）的水相中。通过在催化剂的存在下或者加热而在水和油的界面处进行聚合来形成围绕油珠的囊壁。

许多成壁材料可用于液体或固体活性成分的胶囊化。可通过选择最佳的以下各项来调节后者的释放速率：

- 壁材料，
- 微胶囊的大小（直径和壁厚），
- 壁的孔隙率（交联度），
- 保护胶体，
- 流体（在油中或在水中）。

流体（溶剂）除了它们溶解成分的作用以外，通过在乳化和聚合步骤中维持低粘度来影响乳剂的质量。

没有现有技术给出对本发明所述问题的明白的解决方案（对于不同的制剂类型和活性成分的混合物基本上是单一的方法）。

概述

最难以完成的任务之一是在通用方法中获得除草剂、杀菌剂和杀虫剂以及它们的混合物——活性和不同的活性成分两方面——的用微胶囊形成的微胶囊悬浮剂或水分散粒剂(WG)，其方式使该方法有利于这些农药的工业生产，因为使用了相同的技术和相同的方法以及基本上相同的共调配剂(coformulant)。我们至今未能首次发现不仅用于不同类型的分子而且用于不相容的分子的胶囊化的通用的微囊化和喷雾干燥方法，不过至今没有公司能以工业方式应用这种方法。因此，本发明的范围是以统一的生产方法促进微胶囊悬浮剂(CS)和/ZC 和/或 WG 形式的农药制剂的生产。本发明的另一个目的是保护活性成分的微胶囊、CS、ZC 和 WG 制剂，所述活性成分过去在这些类型的制剂中从未胶囊化，还保护具有以下特征的方法：所选的共调配剂、成壁材料都能够得到 CS 制剂，并且应生产商的需要，无需本质的改变就能进一步对该 CS 进行喷雾干燥以形成微胶囊的 WG。而且，我们的新型方法获得了直到现在都不可能上市的组合，其例子是氯氟吡氧乙酸和一种磺酰脲的混合物（这在以前不可能，是由于化学不相容性并且也是由于合适地选择能使两种类型的成分稳定的共调配剂，并且获得了具有良好的分散性的功能上优良的制剂。

例如，根据现有技术，我们努力尝试使用已知的制备毒死蜱的 WG 的方法（Beestman 和 Muliqueen 的两种方法——Monsanto 和 Dow）来制备微囊化的氯氟吡氧乙酸的 WG，结果不成功。在这两个例子中，我们都获得大于 10% 的湿筛渣，其中 50% 对应于微胶囊外部的结晶的氯氟吡氧乙酸。这容易理解到这种程度，制剂技术是一个非常复杂的化学领域，其中许多参数同时发挥影响：活性成分与成壁材料的相容性、表面活性剂、共调配剂、造粒温度等。

鉴于技术水平，如何使氯氟吡氧乙酸微囊化尚不清楚，这一事实由世界上任何地方的市场都不存在任何微囊化的氯氟吡氧乙酸来证实。成壁材料、反应条件以及非常重要的共调配剂的选择只有在涉及以前不存在的新观点的长期广泛研究之后才能获得。而且，在一篇教导公开中首次描述了如何使氯氟吡氧乙酸微囊化，添加磺酰脲并喷雾干燥以获得氯氟吡氧乙酸和磺酰脲（也可以是毒死蜱和磺酰脲）的新组合。为了混合磺酰脲和其它

微囊化的活性物，根据本发明，将它们研磨以形成悬浮剂(SC)，然后将CS悬浮液加入该SC中。任选地，所述SC含有其它与磺酰脲相容的农药，而且，任选地，所述微胶囊含有相互相容的几种活性物的混合物。本发明的新颖性方面之一是能够具有“油相”（在微胶囊的内部）和水相，在油相中，唯一的必要条件是油溶性物质在该相中相容，在水相中，应用相同的必要条件，但是，油溶性的活性物和水溶性的活性物之间无需相容。实际上，当微胶囊以内和以外的活性成分在广义上不相容时，本发明具有更有力的意义，即，因为任何原因包括不相容的物质之间的化学反应、吸附、结晶诱导等，活性被降低了。

由Dow和Monsanto的一些专利知晓水分散剂形式的毒死蜱微胶囊。然而，迄今为止所公开的方法与本发明的方法不同。我们已发明了新的成分名单，其中具有出乎意料的性质的必要共调配剂的功能和作用，以及使用乳液形式的水不溶性的催化剂以控制微胶囊壁的聚合速度和程度，与现有技术相比，本发明制剂的提高了的可分散性和悬浮性。而且，使用我们的成壁材料能够获得定制的释放速率，比使用传统的微囊化技术更容易预测和控制。

另一方面，至少在教导公开中从未描述过微囊化形式的毒死蜱，而具有本文所述的关于粒度和长期稳定性以及当在WG(CS)制剂中时的高可分散性和悬浮性的卓越的制剂性质的就更少了。

发明详述

为了本发明的目的，优选的材料是具有低熔点的、作为一种待微囊化的材料、至少是一种在微胶囊内部的活性物（如果选择多于一种）的材料。在微胶囊的外部，任选地使用磺酰脲或任何合适的农药。通过实施例能更好地理解本发明。

实施例 1

对于氯氟吡氧乙酸，待微囊化的一般组合物如下（以w/w%）：

氯氟吡氧乙酸酯(异辛酯，2-丁氧基甲基乙酯等) 50.0

PAPI/Desmodur 44V20L 3.50

PowderLink 1174 (40%在g-丁内酯中) 1.25

水相	
Synperonic PE/64	0.60
Metasperse 500L	10.00
柠檬酸	0.14
催化剂(20 %三乙胺的乳液)	0.25
水	34.26

水相和油相都温热至约 70-80℃以获得液体形式的活性成分（在氯氟吡氧乙酸的情况下，在其它情况下，该温度根据熔点可以更高或更低）。虽然可能包含固体活性物或共调配剂，但是为了简明起见，我们不进行详细讨论。

直到该步骤，我们可以发现与现有技术的巨大不同。一些方法使用 Solvesso 来溶解（例如 Monsanto 关于毒死蜱的专利文献）而不是利用所述温热步骤。这样就有以下缺点：在喷雾干燥步骤的最后（如果该“单一加工技术被利用”），Solvesso 由于喷雾干燥的热条件而部分蒸发，导致未胶囊化的材料增加和微胶囊外部的晶体增加。其它方法如 Dow 用于毒死蜱的方法具有表面活性剂/分散剂体系达到浊点的不便，而且所以那些文献不能利用单一的独特方法，所述方法允许在 CS 形成时结束或进一步进行喷雾干燥以产生 WG 或甚至制备悬浮剂+微胶囊悬浮剂的混合制剂(ZC 制剂)。

为了能够获得“多功能的标准方法”，需要表面活性剂体系（包括分散剂和润湿剂）具有两个性质：1) 能够在广泛的 pH 范围内稳定，以便能够用于不同活性物的胶囊化，和 2) 具有超过期望的待胶囊化的农药的熔点的浊点，防止在该过程中倒相。

我们惊奇地发现，确实存在这样的表面活性剂体系，具体地就是以利用 Metasperse 500L 或 Metasperse 550S 型分散剂和 Symperonic PE/64 表面活性剂-润湿剂为基础的表面活性剂体系。代替 Symperonic PE/64 的其它选择是乙氧基化/丙氧基化的醇，例如 Tergitol 15-S（仲醇系列）、Tergitol TMN（分枝的）或 Tergitol XD 或 XDLW (EO/PO 共聚物)。根据超过用于融化活性成分的温度的浊点（在氯氟吡氧乙酸的情况下是约 75℃）来选择这些

醇（乙氧基化的和/或丙氧基化的）。关于 Metasperse 500 系列，为了获得优良的 CS 悬浮液将其喷雾干燥而获得优良的 WG 制剂或与 SC 混合而获得优良的 ZC 制剂，我们没有发现任何其它更佳分散剂。而且，我们惊奇地发现，为了防止奥斯特瓦尔德熟化力和附聚过程，Atlox Metasperse 500L 的性质对所有 CS、ZC 和 WG（微胶囊的）型制剂都是有效的，使我们期望的目标——用于不同制剂时间的“统一”方法的目标成为现实。具体地，参考化学性质而不是商品名（Metasperse 500L, 550S），优选的化合物的类型是苯乙烯丙烯酸类聚合物，但是更优选的并具有显著的更佳性能的是阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物，所述阴离子取代基选自广泛的范围，优选但不一定选自磺酸盐和磷酸盐。

关于所述方法，以 Ultraturrax 型混合器的合适速度（例如 2000 rpm）使所述的两个相混合一小段时间（例如 10 分钟），在乳化步骤开始后不久（例如 1-3 分钟）加入催化剂（catalizator）直到获得约 1-30 μm 的粒度，显然也可以选择其它尺寸。然后，开始蒸煮工序，持续若干小时（通常为 2 小时），胶囊变硬。随后进行冷却和过滤步骤以获得农业上合适的氯氟吡氧乙酸（或任何其它的在室温下为固体并具有低熔点——低于约 110 $^{\circ}\text{C}$ （只要表面活性剂不达到浊点）的农药）的 CS 制剂。

根据本发明的精神，我们能够继续将此“即用型”制剂制成 ZC 制剂。这可以通过提供合适的农药、特别重要的是磺酰脲或其混合物例如甲磺隆的常规 SC 来容易地实现。甲磺隆浓制剂的组合物的例子是：

成分（甲磺隆浓制剂）	
水	34,02
Metasperse 500L	26,74
Geropon DOS/PG	5,40
分散剂 LFH	0,49
消泡剂	0,26
工业级甲磺隆	33,09
总计	100,00

氯氟吡氧乙酸 CS 和甲磺隆 SC 可以以需要的比例混合以获得需要的活性成分的最终制剂，甲磺隆 SC 成为完美的制剂稳定性必需的共调配剂。

为了更加明确，ZC 制剂氯氟吡氧乙酸+甲磺隆可以根据所述方法用以下成分来制备：

成分（水相）	
Synperonic PE/L64 (精制)	0,23
Metaspherse 500L (30 %)	3,85
柠檬酸	0,05
催化剂（月桂酸二丁基锡）	0,10
水	13,18
小计	17,41
（油相）	
氯氟吡氧乙酸-酯	19,23
PAPI/Desmodur 44V20L	1,35
PowderLink 1174(40 %，在 g-丁内酯中)	0,48
小计	21,06
成分（调整混合物）	
Metaspherse 500L (30 %)	16,45
Geroxon DOS/PG	3,32
分散剂 LFH	0,30
消泡剂	0,16
尿素	18,40
甲磺隆浓制剂(约 31%)	1,97
水	20,93
小计	61,53
总计	100,00

最终：38,47 wt% 氯氟吡氧乙酸 CC
61,53 wt% 调整混合物

如果需要由以上获得的 CS（氯氟吡氧乙酸 CS，其它活性物任选地代替/加入所述油相）或由以上各行方才所述的 ZC 制备 WG，那么为了喷雾干燥的目的，必须对混合物进行调整。我们发明了出乎意料地容易的制备用于喷雾干燥步骤的 CS 或 ZC 的方法。苯乙烯丙烯酸类聚合物在最终制剂中的含量可以在 1-45 % (w/w)之间变化。

这包括向其中悬浮所述微胶囊的水相中添加占待喷雾的液体总重量 2-20 % (w/w)的额外量的 Metasperse 500 系列（或相同化学种类的任何类似分散剂类型）（修饰的苯乙烯丙烯酸类聚合物或阴离子修饰的苯乙烯丙烯酸类聚合物，更优选第二类）和 0.1-15 %的农药工业目录（例如 Clariant、Uniquema、Cognis 等）中可获得任何磺基丁二酸盐或相似种类的化学药品。

然后，将产品在稍低于熔点的产品温度（例如，对于毒死蜱是 35℃，对于以上例子是 40-45℃）和 70-75%的空气温度下进行喷雾干燥。通常认为当湿度低于 0.5 %时，由微胶囊组成的 WG 被充分干燥。

因此，我们已证明了如何按照通用的方法将氯氟吡氧乙酸 CS 转化为 ZC（而无需对制备该 CS 的方法作任何具体改变），以及用同样的方式以氯氟吡氧乙酸和甲磺隆的 WG 而结束。

与非胶囊化的材料混合的微囊化的材料的组合的一个主要目的是使最不稳定的化合物获得更长的稳定性。

进行了关于储存稳定性的试验，结果如下：

氯氟吡氧乙酸 250 g/kg + Metsulfuron 10 g/kg WG（通用名：
FXY+MET 26 WG）的水分散粒剂的活性成分的含量[wt%, g/kg]

GAT 注册号	分为 5 部分				
测试项目号 ¹⁾	FXY-MSF _0604	玻璃 ¹⁾ 54 ± 2 °C, 储存后	塑料 ²⁾ 54 ± 2 °C, 储存后	玻璃 ³⁾ 0 ± 2 °C, 储存后	塑料 ⁴⁾ 0 ± 2 °C, 储存后
活性成分的含量					
氯氟吡氧乙酸 wt%	39.37	38.57	38.35	38.65	38.51
甲磺隆 wt%	1.18	1.18	1.18	1.18	1.19

当根据 US 5688743(Dow)制备 WG 颗粒并且省略胶囊化步骤而代之以联合研磨相应量的氯氟吡氧乙酸和甲磺隆时，氯氟吡氧乙酸和甲磺隆稳定性的比较：

氯氟吡氧乙酸 250 g/kg + 甲磺隆 10 g/kg WG (未微囊化氯氟吡氧乙酸) 的水分散粒剂的活性成分的含量[wt%, g/kg]					
GAT 注册号	分为 5 个部分				
测试项目号 ¹⁾	FXY-MS F_060/	玻璃 ¹⁾ 54 ± 2 °C, 储存后	塑料 ²⁾ 54 ± 2 °C, 储存后	玻璃 ³⁾ 0 ± 2 °C, 储存后	塑料 ⁴⁾ 0 ± 2 °C, 储存后
活性成分的含量					
氯氟吡氧乙酸 wt%	39.41	28.02	16.05	34.44	36.34
甲磺隆 wt%	1.16	0.21	0.24	0.35	0.39

从上表我们可以看出，甲磺隆的不相容性明显，形成不可用的水分散粒剂（因活性成分损失）。氯氟吡氧乙酸也发生一定程度的降解：氯氟吡氧乙酸在低温中保存得相当好的事实意味着，在未微囊化的氯氟吡氧乙酸 WDG（具有磺酰脲）中，降解反应发生在成品上而不是在生产 WG 的过程中。

关于氯氟吡氧乙酸 250 g/kg + 甲磺隆 10 g/kg WG (通用名: FXY+MET 26 WG) 的水分散粒剂的理化性质的结果

氯氟吡氧乙酸 250 g/kg + 甲磺隆 10 g/kg WG (通用名: FXY+MET 26 WG) 的水分散粒剂的理化性质的结果					
GAT 注册号	分为 5 个部分				
测试项目号 ¹⁾	FXY-MS F_0604	玻璃 ¹⁾ 54 ± 2 °C, 储存后	塑料 ²⁾ 54 ± 2 °C, 储存后	玻璃 ³⁾ 0 ± 2 °C, 储存后	塑料 ⁴⁾ 0 ± 2 °C, 储存后
pH 值 _(20°C)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8

堆积密度 ³⁾ _(20℃) [g/cm ³]	0.590	0.577	0.585	0.566	0.592
粒度[μm]					
D(v, 0.5)	8.18	8.18	7.82	7.85	8.08
D(v, 0.9)	20.56	20.44	20.15	21.27	21.52
悬浮性 [wt%]	82	84	83	80	81
可分散性 [wt%]	94	99	99	97	97
可湿性[sec]	0	0	0	0	0
持久性泡沫 [mL]	0	0	0	0	0

本发明最令人惊奇的一个方面是包含阴离子修饰的苯乙烯丙烯酸类聚合物作为最佳选择的分散剂。这类表面活性剂显示：

1-使微胶囊分散得非常好

2-提供与 SC 完美的相容性，其中同一聚合物可以用作分散剂。

3-提供特别的颗粒剂共调配剂，它能改善可分散性并超过以现有技术水平生产的微胶囊的 WG。

为了说明这一点，我们证明了本发明如何能用于生产微囊化的毒死蜱，向 CS 制剂（原样即用于大田）中加入一些“助手”（包含在第二调节混合物中）用于粒化步骤，获得可分散性极高而湿筛渣少的颗粒，并且非常重要几乎是几乎观察不到未胶囊化的材料。

实施例 2

毒死蜱 750 g/kg WG (CS)制剂由两种组分组成：微胶囊悬浮剂和调节混合物。微胶囊悬浮剂用作基于调节的不同制剂（例如 240 g/L CS、400 g/L CS 和 750 g/kg WG）的主要成分。目的是获得“即用型”CS 制剂，以及针于有兴趣获得 WG(CS)的客户能够使用以同样方法制备的 CS 并进行喷雾干燥。为了开发给定配方的毒死蜱 75WG(CS)，在开发过程中制备了 200 种微胶囊悬浮剂，将它们用 180 种不同的调节混合物进行调节。仅含有苯乙烯丙烯酸类聚合物、具体是磷酸盐化的和/或硫酸盐化取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物的制剂提高了毒死蜱 700 g/kg 制剂的技术水平。结果最佳的配方如下：

毒死蜱微胶囊悬浮剂的处方

CPP01CS202	重量百分数计总量 [wt%]	
油相	100	55.75
工业级毒死蜱（计为 99%）	91.48 (90.57)	51.00 (50.49)
毒死蜱杂质（计为 1%）	(0.91)	(0.51)
Desmodur 44 V 20 L / PAPI	6.28	3.5
交联剂	2.24	1.25
水相	100	44.00
水	77.14	33.94
Symperonic PE/L64	1.36	0.60
Metasperse 500 L	21.20	9.33
柠檬酸	0.30	0.13
催化剂		0.25

所述催化剂因程序上的原因可以是月桂酸二丁基锡，但是最佳地控制反应是通过乳化的催化剂（不溶于水但在水中乳化，一个全新的概念）来实现的。在微囊化领域操作该独特类型的催化剂的一些细节是：用超声波浴或 Ultrathurrax 将催化剂的组分一起混合以在室温无特定规则地均质化。必须注意，所述催化剂会在 24 小时内分离，因此应该在准备添加所述催化剂之前通过简单地在瓶中摇动以混合 100 mL 所述组分（水、Symperonic

PE/L64、三乙胺)来使之均质化。实际上,化学意义上的催化剂是三乙胺,但是实践中真正的“催化剂”是该乳液(类似于单独的铂和碳载体中的铂)。

毒死蜱微胶囊悬浮剂中催化剂的处方

催化剂	重量百分数计总量 [wt%]
三乙胺	20
Synperonic PE/L64	1
水	79

毒死蜱即用型微胶囊悬浮剂的处方

CPP01CS202GD	重量百分数计总量 [wt%]	
微胶囊混浮剂	100	83.07
工业级毒死蜱 (计为 99 %)	51.00 (50.49)	42.36 (41.94)
毒死蜱杂质 (计为 1 %)	(0.51)	(0.42)
Desmodur 44 V 20 L / PAPI	3.5	2.91
交联剂 (四乙氧基乙基甘脲, 在 40 %环己酮中)	1.25	1.04
水	33.94	28.19
Symperonic PE/L64	0.60	0.50
Metaspense 500 L	9.33	7.75
柠檬酸	0.13	0.11
催化剂	0.25	0.21
调节混合物 GD	100	16.93
Metaspense 500L	76.60	12.97
消泡剂 TEGO MR2138	1.00	0.17
分散剂 LFH	1.80	0.30
Geropon DOS/PG	20.60	3.49

而且,我们要对该毒死蜱 CS 制剂进行喷雾干燥,我们在喷雾干燥器中如下进行:

喷雾干燥调节的毒死蜱微胶囊混浮剂 CPP01CS202GD 的一般参数

Aeromatic MP1		初始参数
喷嘴直径		2.0 mm
空气压力		设定至 2.0 bar
温度 (进气)		设定至 60°C
排气水平, 进气		50 %
排气水平, 出气		55 %
补料速度		15 g/min
参数	范围	典型值
温度 (进气)	41°C – 52°C	46°C
温度 (产品)	38°C – 44°C	40°C
温度 (出气)	32°C – 38°C	35°C
泵进料	15 g/min - 94 g/min	40 g/min

所得产品的规格如下:

表 1: 毒死蜱 750 g/kg WG 的规格

参数	单位	方法	规格
毒死蜱	wt%	GAT-0906-CPS01-GC	72.50 – 77.50
毒死蜱	g/kg	GAT-0906-CPS01-GC	725.0 – 775.0
外观		目测	白色至浅棕色颗粒
含水量	g/kg	CIPAC MT 30.5	<15
粒度 D(v,0.5)	µm	CIPAC MT 187	2.0 – 4.0
粒度 D(v,0.9)	µm	CIPAC MT 187	< 50
粒度 D(v,0.5)	µm	CIPAC MT 187, 2 分钟超声处理	2.0 – 4.0
粒度 D(v,0.9)	µm	CIPAC MT 187, 2 分钟超声处理	< 15
颗粒大小	mm	CIPAC MT 59	0.2 < x < 1.0

pH 值		CIPAC MT 75.3	6.0 – 7.0
持久性泡沫	mL	CIPAC MT 47.1	≤ 3
悬浮性	%	CIPAC MT 184	> 90
可分散性	%	CIPAC MT 174	> 95
可湿性	sec	CIPAC MT 53.3.1	< 30
湿筛	%	CIPAC MT 59	< 0.1

非凡的悬浮性和可分散性值十分优于高载荷（60-80% g/kg）毒死蜱 WG 的现有技术水平。由于（任选地阴离子取代的）苯乙烯丙烯酸类聚合物的意想不到的性质，发明人才能获得这样的结果。

需要重点说明的是，配方中不含苯乙烯丙烯酸类聚合物的任何其它制剂得到的产品低于 FAO 的规格，特别是关于悬浮性(<50%)、可分散性(10%)和湿筛渣(>5%)方面。

这些实施例说明了毒死蜱、氯氟吡氧乙酸和甲磺隆如何从本发明受益良多。很清楚，任何磺酰脲在与氯氟吡氧乙酸或具有熔点方面的相似特性的任何其它农药组合时都会受到保护。

我们还单独用吡氟酰草胺以及其与烟嘧磺隆的组合进行如上所述的微囊化，得到同样好的结果。

其它可用于本发明的磺酰脲是：

酰嘧磺隆、四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、氯磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、氟啶嘧磺隆、甲酰氨磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、碘磺隆（iodosulfuron）、甲基二磺隆（mesosulfuron）、烟嘧磺隆、环氧嘧磺隆、氟嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、砒嘧磺隆、甲嘧磺隆、磺酰磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、苯磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、三氟甲磺隆；和所有它们的普通衍生物，例如甲酯、异辛酯等。

其它类似的农药（或它们的具有或不具有氯氟吡氧乙酸和/或毒死蜱的混合物）如氯氟吡氧乙酸（用于与磺酰脲组合或不组合）可以选自在室温下为固体且在大气压下具有低于 110°C 的熔点的所有农药。

尤其令人感兴趣的是所有三唑类杀菌剂，具体地是丙环唑、戊唑醇。

为了抗降解的保护目的，可以根据使用阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物作为分散剂的方法将磺酰脲很好地胶囊化，并任选地以因乳化的催化剂（多胺）而发生胶囊化反应的方式进行胶囊化。也可以根据相同发明人的并由 GAT Formulation GmbH 申请的欧洲专利申请 EP 06006748（为了壁中含有乙炔脲衍生物的微胶囊的目的，该专利文献以其全部内容通过引用结合于此）将它们很好地微囊化，然后制备 WG。

用于制备 CS、SC、ZC 和 WG 制剂的共调配剂的选择决不局限于实施例中所所述的化合物：重要的是化学药品的化学类型尽可能保持相近。例如，异氰酸盐作为成壁材料，多胺或烷基锡脂肪酯作为催化剂，在喷雾干燥之前添加磺基丁二酸盐，等等。成壁材料可以含有异氰酸盐的混合物或芳族异氰酸盐的混合物、脂族异氰酸盐和取代五元环的四个氮原子的四个羟基被烷氧基亚烷基代替的甘脲衍生物，其中亚烷基意指亚甲基、亚乙基、亚异丙基，并且烷基意指甲基、乙基、异丙基。

必须理解，当我们在本发明中提到氯氟吡氧乙酸时，我们也在公开在室温下为固体并且低于 110°C 时熔化的所有化合物。

1、含有微胶囊的农药制剂，其特征在于，活性成分选自毒死蜱、氯氟吡氧乙酸、吡氟酰草胺、磺酰脲以及吡氟酰草胺与磺酰脲的混合物、氯氟吡氧乙酸与磺酰脲的混合物、毒死蜱与磺酰脲的混合物、毒死蜱与氯氟吡氧乙酸的混合物、氯氟吡氧乙酸与吡氟酰草胺的混合物，或选自三唑类杀菌剂以及与氯氟吡氧乙酸和/或毒死蜱的混合物，条件是在混合物的情况下，至少一种所述活性成分是微囊化的；

并且所述微胶囊的粒度是 1-30 μm ，所述微胶囊的壁由得自以下物质的反应的聚脲制成：

(a) 芳族异氰酸盐和

(b) 单、二、三或四烷氧基烷基甘脲，其中烷氧基意指甲氧基、乙氧基、异丙氧基，并且烷基意指甲基、乙基、异丙基；

并且所述农药制剂含有 1-45 wt% 的苯乙烯丙烯酸类聚合物。

2、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，所述农药化合物是氯氟吡氧乙酸酯。

3、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，所述农药化合物是毒死蜱。

4、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，微囊化的农药化合物是磺酰脲，还含有未微囊化的氯氟吡氧乙酸酯或毒死蜱或吡氟酰草胺。

5、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，微囊化的农药化合物是氟氯胺啶，还包含未微囊化的甲磺隆或其它未微囊化的磺酰胺。

6、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，微囊化的农药化合物是三唑类杀菌剂。

7、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于

- a 微囊化的农药活性化合物是磺酰脲或吡氟酰草胺
- b 分别与未微囊化的吡氟酰草胺或未微囊化的磺酰脲一起。

8、权利要求1的农药制剂,其特征在于,所述苯乙烯丙烯酸类聚合物是阴离子苯乙烯丙烯酸类聚合物和/或磷酸盐化的和/或硫酸盐化的苯乙烯丙烯酸类聚合物。

9、权利要求8的农药制剂,其特征在于,所述制剂还包含环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物。

- 10、权利要求1的农药制剂,其特征在于,所述制剂为:
- (i) 在水中的微胶囊悬浮剂,称作CS制剂;或
 - (ii) 在水中可分散的干燥颗粒剂,称作WDG/CS制剂;或
 - (iii) 悬浮剂和微胶囊悬浮剂的组合,称为ZC制剂。

11、权利要求9的农药制剂,其特征在于,所述制剂还含有磺基丁二酸盐类分散剂,所述分散剂的浓度在WDG/CS制剂的情况下为干燥前总重的0.1-15 wt%,在CS或ZC制剂的情况下为最终的制剂总重的0.1-15 wt%。

12、权利要求1的农药制剂,其特征在于,所述芳族异氰酸盐(a)是PAPI,并且所述烷氧基烷基甘脲(b)是四甲氧基甲基甘脲或四乙氧基乙基甘脲。

13、权利要求1的农药制剂,其特征在于,所述微胶囊的壁由权利要求1(a)和(b)的化合物进一步与为脂族异氰酸盐的化合物(c)的反应制成。

14、权利要求1的农药制剂,其特征在于,在所述微胶囊的外部存在其它农药化合物。

15、权利要求1的农药制剂,其特征在于,在所述微胶囊的内部存在其它农药化合物。

16、权利要求 1 的农药制剂，其特征在于，在所述微胶囊的外部的农药化合物属于磺酰脲类除草剂。

17、制备微胶囊的方法，其特征在于，含有异氰酸盐和甘脲衍生物的成壁材料的反应在苯乙烯丙烯酸类聚合物的存在下在水相中进行。

18、权利要求 17 的制备微胶囊的方法，其特征在于，形成所述微胶囊的聚脲混合的壁的反应的催化剂是水不溶性的、在其中发生微囊化反应的连续水相中乳化的多胺。

19、生产含有权利要求 18 的微胶囊的农药制剂的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(a) 制备含有毒死蜱或氯氟吡氧乙酸、或者吡氟酰草胺或磺酰脲活性成分 PAPI 异氰酸盐和四烷氧基烷基甘脲的油相，烷氧基和烷基根据权利要求 1 (b) 的定义选择，如果必要添加月桂酸二丁基锡催化剂；

(b) 制备含有水、阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物、pH 调节剂和在该水相中乳化的功能性多胺的水相；

(c) 以高剪应力且在对于形成微胶囊的聚脲的方法常规的温度，即 20 °C-90 °C 下，将所述油相乳化进所述水相中，

(d) 当所述微胶囊形成时，添加含有磺基丁二酸盐、表面活性剂和阴离子取代的苯乙烯丙烯酸类聚合物的水溶液，由此形成 CS 型制剂。

20、生产含有权利要求 19 的 WDG/CS 型微胶囊的农药制剂的方法，其特征在于，所得的权利要求 19 的 CS 含有浓度为 0.1-15 % 的磺基丁二酸盐，还进行常规的喷雾干燥步骤，其中颗粒的温度在所述方法的过程中保持低于 45 °C。

21、生产含有权利要求 17 的微胶囊的农药 ZC 制剂的方法，其特征在于，向其中悬浮所述微胶囊的水相添加另一种之前不存在的农药的含有浓

度为 0.1-15 %的磺基丁二酸盐的悬浮剂。

22、农药制剂，其特征在于，所述制剂根据权利要求 17-21 中的任一项生产。

23、权利要求 1 的农药制剂控制真菌、植物和/或昆虫的用途。