



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102933077 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201180028151. 2

(22) 申请日 2011. 06. 07

(30) 优先权数据

61/352, 252 2010. 06. 07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/039461 2011. 06. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/156388 EN 2011. 12. 15

(73) 专利权人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 J. D. 福勒 S. 金

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 陈桢

(51) Int. Cl.

A01N 27/00(2006. 01)

A61K 9/14(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008089140 A1, 2008. 07. 24, 说明书第 [0020]-[0023]、[0040]-[0043]、[0050]-[0051]、[0062]、[0084]、[0092]-[0098]、[0172] 段.

US 6743756 B2, 2004. 06. 01, 说明书第 5 栏第 8 行至第 7 栏第 41 行.

CN 1604739 A, 2005. 04. 06, 说明书第 1 页末段, 第 6 页第 4 段, 第 10 页倒数第 3 段.

US 3462393, 1969. 08. 19, 说明书第 1 栏第 25-32 行, 第 4 栏第 12-38 行.

审查员 赵奇奇

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

环丙烯组合物

(57) 摘要

提供了包含可流动的非水性分散体浓缩物的稳定的液体环丙烯组合物, 该组合物包括 :a) 一种连续的实质上与水不混溶的液相以及 b) 一种包括固化聚合物颗粒的分散固相, 其中该固化聚合物颗粒是从一种可聚合的热固性树脂制备的, 其中这些颗粒包含至少一种环丙烯复合物、可任选地一种无孔微粒矿物质、以及可任选地一种分布于其中的非可交联的可移动化学品, 并且其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料。本发明的这些组合物可以直接地或者稀释地用以对抗害虫或用作植物生长调节剂。

1. 一种非水性液体分散体浓缩物组合物,包括
 - (a) 一种连续的实质上与水不混溶的、非水性液相;
 - (b) 一种分散固相,该固相包括具有分布在其中的 α -环糊精与 1-MCP 的复合物的聚合物颗粒,所述分散体浓缩物如下制备:
 - (i) 将该 1-MCP- α -环糊精复合物溶解于或悬浮在一种非水性可固化液体混合物中,该混合物包括可固化或可聚合的热固性或热塑性树脂;
 - (ii) 将所述溶液或悬浮液在一种与水不混溶的、非水性液体中乳化为平均大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体乳液稳定剂;并且
 - (iii) 完成该可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂混合物的交联、聚合或固化,以产生分散的聚合物颗粒,这些聚合物颗粒具有分布在其中的 1-MCP- α -环糊精复合物,并且在其表面上具有胶质固体;这些胶质固体以一种量存在,该量在固化或聚合反应过程中有效地将该树脂稳定在一种乳液状态,并且在固化/聚合之后将这些聚合物颗粒分散在非水性液体中。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该胶质固体材料以在用于制备该分散相的过程中,有效地将这些聚合物颗粒稳定在一种乳液状态的一种量存在。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该分散相包括至少一种非可交联的可移动化学品,这样使得这一化学品从该分散相的萃取以一种方式给予其多孔,该方式允许该 1-MCP 以一个可控的速率扩散出。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该连续相 (a) 包括一种与水不混溶的液体,该液体选自植物油、硅油、甲基化的植物油、精制的石蜡烃、矿物油、及其混合物。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中该连续相 (a) 进一步包括至少一种农用化学上活性的成分。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (a) 进一步包括一种或多种表面活性剂或者分散剂。
7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 进一步包括一种分布在这些聚合物颗粒中的微粒无机材料。
8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 包括固化的双酚 A 型环氧树脂聚合物颗粒。
9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 包括固化的酚醛树脂聚合物颗粒。
10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 包括固化的氨基树脂聚合物颗粒。
11. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 包括固化的不饱和聚脂或乙烯基酯树脂聚合物颗粒。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 包括固化的生物可降解的热固性树脂聚合物颗粒。
13. 如权利要求 1 所述的组合物,其中 (b) 包括一种固化的环氧树脂聚合物基质,该基质由将一种选自二-以及聚环氧化物单体、预聚合物或其共混物的环氧树脂与一种选自伯胺以及仲胺以及它们的加合物、氨脒、双氰胺、多聚羧酸、多聚羧酸的酸酐、聚胺、聚氨基酰胺、胺和聚环氧氧化物的聚加合物、多元醇及其混合物的固化剂进行固化而制备。
14. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中这种在该分散相中的非可交联的可移动化学品还可以作为一种表面活性剂或分散剂起作用。

15. 一种用于调节植物生长的方法, 该方法是通过用一种选自水以及液体肥料的水性液体载体稀释一种有效量的根据权利要求 1 所述的浓缩物组合物, 并且将该稀释的组合物施用至植物物种或其场所。

16. 一种用于制作结合 α -环糊精与 1-MCP 的复合物的非水性液体分散体浓缩物的方法, 包括以下步骤

a. 将该 α -环糊精与 1-MCP 的复合物溶解于或悬浮在一种非水性液体混合物中, 该混合物包括至少一种可固化的热固性树脂、可任选地至少一种非可交联的可移动化学品以及可任选地至少一种无孔微粒矿物质;

b. 在一种包含胶质固体乳化稳定剂的与水不混溶的液体中对所述溶液或悬浮液进行乳化; 并且

c. 完成该至少一种可固化的热固性树脂混合物的固化以在一种与水不混溶的液体中产生一种聚合物颗粒的分散体, 这些聚合物颗粒包含一种 α -环糊精与 1-MCP 的复合物。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中该热固性树脂选自环氧树脂、聚脲树脂、聚氨酯树脂、氨基塑料树脂、酚醛树脂以及聚酯树脂。

18. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中该非可交联的可移动化学品是不溶于水的、溶于水的一种聚合物、共聚物、表面活性剂、酸或碱。

19. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中该热固性树脂是一种环氧树脂。

20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中该环氧树脂包括一种双酚 A 的二缩水甘油醚。

21. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中该环氧树脂的固化是使用一种胺类固化剂来完成的。

22. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中固化是通过使用一种包括聚(氧化丙烯)二胺的胺类固化剂来完成的。

23. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中该方法是在一种胶质固体的存在下进行的, 该胶质固体是选自碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、聚合物、硅石以及粘土。

24. 根据权利要求 23 所述的方法, 其中该胶质固体是一种疏水性的气相二氧化硅。

环丙烯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于调节植物生长的环丙烯组合物、此类组合物的制备以及用这些组合物来调节植物生长的方法。

背景技术

[0002] 已知的是乙烯涉及到植物衰老以及植物应激反应。为此原因,为了提高农作物的经济产量,已经开发出抑制或调节植物中乙烯的产生或控制其作用的植物生长调节剂(PGR)。

[0003] 实际上,可以用多种方法(包括不同的配制品)将此类 PGR 施用到植物中。在这些不同方法中最常见的是使用液体的以及干燥的组合物。所希望的具体配制品以及对植物生长的生理学造成的影响将极大地取决于所使用的 PGR、待处理的植物物种、环境条件、地理区域以及在处理时该区域的气候。

[0004] 某些障碍使得一些 PGR 的实际使用在某些情况下是不切实际的。例如,乙烯抑制剂 PGR 的一个分组是大体上呈气态小分子状的环丙烯。如此一种环丙烯 PGR 的一个实例是 1-甲基环丙烯(1-MCP),经常以与一种分子成胶囊剂(作为一种更便于存储、运输以及将该 1-MCP 递送至目标植物或土壤的方式)形成复合物的形式使用。在此类 1-MCP 复合物与水之间的接触将很快从该复合物释放 1-MCP 气体,从而完成该 PGR 到该目标的递送。

[0005] 一个挑战发生在含有 1-MCP 复合物的浓缩物配制品的使用者希望在水中稀释该配制品(例如,在喷雾桶中),从而形成一种水溶液喷雾组合物的情况下。此类水溶液农用化学品喷雾组合物被广泛地使用于农业中,但是具有 1-MCP 复合物的这些组合物的性能有时候会由于该 1-MCP 复合物在喷雾桶中暴露于水时降解的倾向而受到限制。这可以导致效力降低,并且导致不能接受的 1-MCP 气体在喷雾桶的预留空间中的累积。

[0006] 此外,由于用于作物保护剂的相对复杂的供应链,此类含有浓缩物的 1-MCP 复合物可能在长期储存以及运输过程中经受极端的温度变化、高剪切、反复的振动模式以及湿度。此类供应链条件可以增加配制品由于例如,水介导的降解以及稳定性问题而失效的可能性。

[0007] 考虑到含有浓缩物的 1-MCP 复合物在世界各地储存、运送以及使用的不同条件以及特殊情况,存在着对 1-MCP 的浓缩物配制品的需求,这些浓缩物配制品提供了在至少一些那样的条件以及情况下的稳定性益处。存在着对具有高负载量的的此类浓缩配制品的进一步的需求、这些配制品当在广泛的田间条件范围下用水稀释时在一端时间是稳定的,并且其中最终用户可以对 1-MCP 从浓缩物或稀释的喷雾配制品释放到所施用场所中的速率进行控制。

发明内容

[0008] 提供了包含可流动的非水性分散体浓缩物的稳定的液体环丙烯组合物,该组合物包括:a)一种连续的非水性的实质上与水不混溶的液相以及 b)一种包括聚合物颗粒的分

散固相,这些聚合物颗粒是从可固化的或可聚合的树脂制备的,其中这些聚合物颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些聚合物颗粒具有至少一种分布在该分散相中的由环丙烯气体与分子成胶囊剂形成的固体复合物。在一个实施方案中,该胶质固体材料以在用于制备该分散相的过程中将该树脂稳定在乳液状态的有效量存在于该分散固相中。在另一个实施方案中,这些聚合物颗粒还包含一种非可交联的可移动化学品,这样使得这一化学品从该分散固相中的萃取以一种方式使其多孔,该方式允许该环丙烯气体或复合物以一个可控的速率从该分散相扩散出。在另一个实施方案中,该聚合物颗粒还包含一种作为扩散屏障的无孔颗粒矿物质。本发明的这些环丙烯组合物可以直接地或者稀释地用作植物生长调节剂。

[0009] 依照本发明,已经发现在非水性的、实质上与水不混溶的液体中环丙烯气体与分子成胶囊剂形成的固体复合物的非水性分散体浓缩物可以通过使用可固化的或可聚合的树脂聚合物将该环丙烯复合物截留在聚合物基质中来制备,其中在用来制备该分散相的过程中利用一种胶质固体将该聚合树脂稳定在乳液状态。该环丙烯复合物可以分布在这种可固化的或可聚合的树脂聚合物基质中,其中该树脂聚合物基质作为颗粒分散在该连续的与水不混溶的液相中。其他的活性成分可以可任选的被分散、溶解或者悬浮在该连续相之内。该环丙烯从该分散固相的释放率可以通过在该分散相内可任选地结合可移动的非可交联分子来进行控制,其中这些分子被选择为与将形成微粒聚合物基质的非固化的或非聚合的树脂易混合的、溶解于水的或者一些其他的在使用时该固体聚合物颗粒将暴露于其中的介质,并且这些分子的分子大小使得萃取时它们在该分散相中产生的空隙允许该环丙烯的所希望的释放。本发明的非水性分散体浓缩物具有对于该装入胶囊的环丙烯气体的有用的长保护期,该装入胶囊的环丙烯气体提供了在储存、运送以及使用方面的实用性。本发明的分散体浓缩物还提供了以下能力:控制该环丙烯气体从该浓缩物或者最终使用的稀释配制品进入目标部位的释放率。

[0010] 适用于在制备该分散相聚合物基质中使用的可聚合的树脂可以选自可固化为或聚合为热固性或热塑性聚合物的单体、低聚物或预聚合物。

[0011] 本发明进一步涉及包括一种环丙烯气体与分子成胶囊剂形成的被截留的固体复合物的聚合物颗粒,该固体复合物均匀地或者非均匀地分布在此类聚合物颗粒之内或者以域(domains)的形式存在于此类颗粒之内并且其中这些颗粒的外表面区域包括一种胶质固体材料。

[0012] 用于制备该聚合物基质的可固化的或可聚合的树脂可以被选择为是充分疏水的,这样使得当该浓缩物被稀释在水中从而形成一种喷雾水溶液时,该固化的或聚合的树脂聚合物基质中的颗粒保护了分散在其中的环丙烯复合物免于暴露于水持续一段时间,该段时间主要取决于该分散聚合物颗粒的大小以及该聚合物基质的极性和孔隙率。在一个实施方案中,该环丙烯复合物是均匀分布在该聚合物基质中或者是以域的形式存在于该聚合物基质或其颗粒之内。本领域普通技术人员将在本发明的范围内容易地确定该固相足以用于所希望的最终使用的应用的最优颗粒大小。本领域普通技术人员还将易于确定该聚合物基质的最优的孔隙率,例如:通过对交联的或可聚合的单体的选择,这些单体形成了具有适当的交联点密度和结晶性的适合的聚合物基质;通过在该基质内结合可移动的非可交联分子,这些分子溶解并扩散出该基质;和/或通过在该基质内结合作为扩散屏障的无孔微粒矿物

质。本领域的普通技术人员还将能够选择适合的单体、低聚物或预聚合物，它们与一种具有疏水和亲水化学基团适当组合物可固化为或聚合为一种热固性或热塑性聚合物基质以对该聚合物基质的极性进行优化。

[0013] 本发明还包括一种用于在一个场所（如土壤或者叶子）调节植物生长的方法，该方法包括用一种根据本发明的分散体浓缩物处理所述场所或者根据本发明将一种浓缩物分散在水中，并且用所获得的经稀释的最终使用的配制品水溶液处理所述场所。

具体实施方式

[0014] 因此，在一个实施方案中，本发明的非水性液体分散体浓缩物组合物包括：

[0015] a) 一种连续的、实质上与水不混溶的、非水性液相，可任选地包括至少一种农用化学上活性的成分；以及

[0016] b) 一种包括聚合物颗粒的分散固相，其中这些聚合物颗粒是从可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂制备的，其中这些聚合物颗粒的外表面包括一种胶质固体材料，该胶质固体材料在用于制备该分散相的过程中以有效地将该树脂稳定在乳液状态的一种量存在，并且其中这些聚合物颗粒具有至少一种分布在其中的环丙烯气体与分子成胶囊剂形成的固体复合物。

[0017] 适合在该分散固相中使用的可固化的或可聚合的热固性树脂应理解为包括所有的可以被不可逆聚合或者固化从而形成一种在低于热分解点的升高的温度下不会熔融或者变形的聚合物基质的分子。通过化学固化剂的添加或者通过适当的辐射以产生自由基或者离子，例如利用可见的、UV、微波或其他电磁辐射或者电子束辐照，该聚合反应可以被热启动。实例包括酚醛塑料、尿素塑料、三聚氰胺、环氧、多元酯、硅酮、橡胶、聚异氰酸酯、聚胺以及聚氨酯。此外，应注意到生物衍生的或者生物可降解的热固性树脂可以包括衍生自天然材料（如植物油、大豆或者木材以及类似物）的环氧树脂或者聚酯树脂。

[0018] 在一个实施方案中，用于在本发明的液体农用化学组合物中使用的分散体浓缩物是利用固化剂、单体、低聚物、预聚合物或其共混物（当在环境条件下与这些固化剂组合时它们显示出一种慢固化或者聚合反应）形成的那些。特别适当的是这样的固化剂、单体、低聚物、预聚合物或其共混物，它们在与该固化剂混合之后，在环境条件下至少 15 分钟的时间期内不显示出显著的粘度增加，更优选是 30 分钟，最优选是 1 小时。

[0019] 适合用于本发明的可聚合的树脂还可以被选择为是充分疏水的，这样使得当该浓缩物被稀释在水中从而形成一种喷雾水溶液时，该固化的聚合物基质中的颗粒保护了分散在其中的环丙烯复合物免于暴露于水持续一段时间，该段时间主要取决于该分散聚合物颗粒的大小以及该聚合物基质的极性和孔隙率。

[0020] 本领域普通技术人员将在本发明的范围内容易地对固化的聚合物颗粒的最优的颗粒大小进行确定，使其足以用于所希望的最终使用的应用。在一个实施方案中，该分散固相 b) 的聚合物颗粒具有从 1 至 200 微米，更特别是从 1 至 100 微米并且最特别是从 2 至 80 微米的平均粒径。在本发明的背景下，平均粒径表示体积加权平均值，通常被指定为 $D(v, 0.5)$ 。

[0021] 在一个实施方案中，适当的可聚合树脂是实质上与在连续相中使用的非水性液体不混溶的那些。

[0022] 在一个实施方案中,适合的环丙烯在环境温度下是气态的并且是选自式 I 的化合物:

[0023]



[0024] 其中 n 是从 1 至 4 的一个数,适合地 n 是从 1 至 2 的数并且最适合地 n 是 1。该可变量 R 是选自氢、饱和的或不饱和的 C₁ 至 C₄ 的烷基、羟基、卤素、烷氧基、氨基以及羧基。在一个实施方案中, R 是甲基。

[0025] 在一个实施方案中,该环丙烯气体是选自环丙烯、二甲基环丙烯以及 1-甲基环丙烯 (1-MCP)。

[0026] 在一个实施方案中,对于气态环丙烯 PGR 的适合的分子成胶囊剂包括环糊精、冠醚、聚氧化烯、磷 (prophorines)、聚硅氧烷、磷腈、葫芦脲以及沸石。在另外的实施方案中,一种适合的分子成胶囊剂是 α -环糊精。

[0027] 该环丙烯气体与分子成胶囊剂的固体复合物在此有时指的是“环丙烯复合物”。

[0028] 例如,在一种制造其中 1-MCP 被包裹在分子成胶囊剂中的环丙烯复合物的方法中,将该 1-MCP 鼓泡穿过在水中的 α -环糊精的溶液,从该溶液中该复合物首先沉淀并且然后通过过滤对其进行分离。对经以上方法制造的环丙烯复合物进行分离、干燥并以固体形式存储 (例如作为一种含有粉末的活性成分) 以用于之后添加至发明的分散体浓缩物中。

[0029] 如以上所指出,在一个实施方案中,该环丙烯复合物是均匀分布在聚合物基质或网络的颗粒中的,该聚合物基质或网络是通过使该热固性或热塑性单体、低聚物、预聚合物和 / 或固化剂固化或聚合来形成的。可替代地,该环丙烯复合物存在于此类在这种聚合物基质或网络之内的以域为形式的颗粒中。在一个实施方案中,这些域是在该聚合物基质中的开孔材料。在另一个实施方案中,这些域是在该聚合物基质中的闭孔材料。

[0030] 在一个实施方案中,适于在该连续相 a) 中使用的非水性液体实质上与水不互溶,并且对于分布在该分散固相中的环丙烯复合物该液体的亲合力必须是使得实质上所有的环丙烯复合物保留在该分散固相中并且实质上无一迁移至该连续相中。通过按照用于确定一种材料 (在这个实例中是环丙烯复合物) 在该连续液相与该分散固相之间的分配系数的任何标准试验方法,本领域的普通技术人员将能够容易地确定一种具体的与水不混溶的液体是否满足针对特定的所讨论的环丙烯复合物的指标。因此,在一个实施方案中,该分散固相 b) 与该连续相 a) 是不混溶的。

[0031] 适于在该连续相 a) 中使用的与水不混溶的非水性液体的实例包括:石油馏出物、植物油、硅油、甲基化的植物油、精制的石蜡烃 (如 ISOPAR V, 例如)、矿物油、烷基酰胺、烷基乳酸酯、烷基乙酸酯或者其他的具有 3 或更高的 $\log P$ 的液体和溶剂,及其混合物。在一个实施方案中,用在该连续相 a) 中的与水不混溶的非水性液体具有大约 4 或者更高的 $\log P$ 。

[0032] 在另一个实施方案中,适于用在该连续相 a) 中的非水性液体是实质上与水不混溶的。在本发明的背景下,术语“实质上与水不混溶的”意思是一种非水性液体,当该非水性液体与水以低于 10wt% 的浓度混合时,形成两相。

[0033] 在本发明的一个实施方案中,该分散固相 b) 包括一种固化的或聚合的热固性或

热塑性树脂聚合物,该固化树脂具有充分的疏水性使得当该浓缩物用水稀释乳化时,此聚合物基质的颗粒继续保护该环丙烯复合物在稀释的水性喷雾配制品免于暴露于水中持续一段时间,该时间很好地处于针对有待用于农业喷雾施用的稀释的可接受范围之内。例如,在一个实施方案中,在一个经搅拌的喷雾桶中,可以保护大部分量的环丙烯复合物免于暴露于水持续超过大约 1 小时。

[0034] 在一个实施方案中,当该浓缩物被稀释于水中时,该环丙烯的一些缓慢地从这些聚合物颗粒扩散出。通过改变该浓缩物中的分散聚合物颗粒的大小、该聚合物颗粒中的环丙烯复合物的浓度、该喷雾桶分散体的 pH、在这些聚合物颗粒中可任选地包含非可交联的可移动化学品、在这些聚合物颗粒中可任选地包含无孔微粒矿物质(作为扩散屏障)、以及改变可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂(包括用于形成这些聚合物颗粒的单体、低聚物、预聚合物以及固化剂)的数量与性质,可以调整该环丙烯从该喷雾桶中的稀释的水性喷雾配制品的释放率。

[0035] 环丙烯从该分散固相的释放率可以通过在该分散相内可任选地结合作为一种扩散屏障的无孔微粒矿物质来进行进一步控制。出于本发明的目的,无孔的意思是该矿物质缺乏大于该环丙烯的单体分子的孔,这样使得该环丙烯通过该矿物质颗粒的扩散系数是小于 $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ 。

[0036] 在此方面,该分散相还可以包括一种或多种非可交联的可移动化学品,使得这一化学品从该分散相的萃取以一种方式给予其多孔,该方式容许该环丙烯活性成分从该分散相中扩散出。实例包括酸、碱、表面活性剂、共聚物、实质上水溶性的化合物或者实质上水不溶性的化合物。

[0037] 该分散相中的非可交联的可移动化学品可任选地被选择为还在用于制备本发明的液体农用化学组合物的液体分散体浓缩物之内作为表面活性剂或者分散剂。如果以此方式进行选择,该可移动化学品将吸附至存在于该分散体浓缩物中的聚合物颗粒的表面上并且由此稳定这些聚合物颗粒的分散体。此行为将以如下方式中的至少一个可观察到:当用显微镜进行观察时,这些聚合物颗粒将单独地而不是作为团聚体分布在该分散体浓缩物内,当加入该可移动化学品时,该分散体浓缩物的粘度将下降,或者当制备该液体农用化学上最终使用的组合物时,这些聚合物颗粒将具有更强的保持在该分散相内而不是损失在该连续相中的倾向。对于此目的有用的适合的不溶于水的聚合物的实例包括 α -烯烃与 N-乙基吡咯烷酮的共聚物,例如,烷基化的乙烯吡咯烷酮共聚物如 Agrimers(例如, Agrimer[®] AL-22, 基于 1-乙基十六烷基-2-吡咯烷酮)(国际特品(ISP)公司)(International Specialty Products(ISP) Corporation),或者 α -烯烃与乙二醇的共聚物,例如,禾大公司(Croda Corp)的 Atlox4914。

[0038] 在一个实施方案中,本发明的非水性液体分散体浓缩物组合物包括一种处于精细分散的悬浮的聚合物/环丙烯复合物颗粒形式的固相,在这些颗粒的外表面包含一种胶质固体材料并且这些颗粒包含至少一种环丙烯复合物,其中这些聚合物颗粒的平均粒径总体上是小于 200 微米,时常是小于 100 微米,例如,在从 1 至 200 的范围内,特别地在从 1 至 100 的范围内并且尤其是在从 2 至 80 微米的范围内。

[0039] 在一个实施方案中,该胶质固体材料是一种皮克林胶质乳液稳定剂。

[0040] 在本发明的背景下,胶质固体材料是其受关注的特性由它与其他材料的表面相互

作用来确定的一种材料。胶质固体因此必要地是具有高的比表面积,典型地是 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上的那些。例如,胶质固体能够稳定不混溶液体的乳液,如描述在比如 W02008/030749 中的。当为此目的服务时,此类胶质固体可以称为皮克林胶体、胶质乳液稳定剂或者其他的等效术语。针对一种胶质固体是否可以将在此使用的树脂在固化反应过程中稳定在乳液状态的功能测试是已知的。一种此类测试被描述于以下段落 97 中。并非所有的胶质固体都能够稳定任何给定的成对的不混溶液体,并且本领域的普通技术人员可以使用这样的一种功能测试来对一种适当的胶质进行鉴别。

[0041] 如以上所指出,环丙烯从该分散固相的释放率可以通过在该分散相内可任选地结合作为一种扩散屏障的无孔微粒矿物质来进行进一步控制。在一些环境下,在该分散相内用作扩散屏障的同一无孔微粒矿物质也可以用作胶质乳液稳定剂。在这种情况下,如下所述的,可以将该微粒矿物质在制备过程中的两个单独的点进行添加—首先添加至该分散相浓缩物中从而与该分散相的颗粒结合,并且其次添加至连续相中从而将在此使用的在固化或聚合反应过程中的树脂稳定在乳液状态。

[0042] 在一些情况中,通过向分散体浓缩物的连续的与水不混溶的非水性溶剂相中添加一种或多种乳化剂,分散相 b) 中聚合物颗粒针对用水稀释时的絮凝的自发性以及稳定性可以被改进。以此方式作用的适合的乳化剂的实例包括:乙氧基化三苯乙烯基苯酚的磷酸酯(诸如罗地亚公司(Rhodia)的 Soprophor3D33)、聚烷氧基化醇(诸如罗地亚公司的 Rhodasurf BC-610)或聚烷氧基化(4 摩尔 EO)单油酸脱水山梨醇酯(禾大公司(Croda)的 Tween21)。

[0043] 在另一个实施方案中,分散体浓缩物的总体的物理稳定性、流动性以及操作特性可以通过将一种或多种乳化剂或分散剂添加至连续的与水不混溶的非水性溶剂相中得以改进,该非水性溶剂相包括聚乙烯吡咯烷酮(美国国际特品公司(ISP)的 Agrimer90)、具有 1- 乙烯基-2- 吡咯烷酮(美国国际特品公司的 Agrimer VA5I)的乙酸乙烯酯聚合物、以及非离子型表面活性剂。例如,适合的非离子型表面活性剂是亲水的(具有大约 12 以上的 HLB)的那些,诸如禾大公司的 Atplus MBA13/30、胺基类嵌段共聚物(如巴斯夫公司(BASF)的 Tertronic1107、或聚烷氧基化丁醇(斯泰潘公司(Stepan)的 Toximul8320)。

[0044] 如在此使用的,与环丙烯复合物有关的术语“降解”是指由于与水接触,造成的环丙烯活性成分(即,水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用化学品)从分子成胶囊剂的释放、以及农用化学品的化学降解。可以简单地通过测量在与水接触之前以及之后存在的环丙烯的量来确定降解。

[0045] 与在连续相 a) 中的任选使用相关联的术语“农用化学活性成分”是指化学或者生物学组合物,比如在此描述的那些,它们在杀害、预防或者控制所不希望的有害生物的生长方面有效,比如,植物、昆虫、小鼠、微生物、藻类、真菌、细菌以及类似物(如杀虫活性成分)。该术语还可以应用于以所希望的式样控制植物的生长的那些化合物(例如,植物生长调节剂),模拟在植物物种中发现的自然系统激活的耐受性响应的化合物(例如,植物活化剂)或者降低对除草剂的植物毒性响应的化合物(例如,一种安全剂)。如果存在不止一种,这些农用化学活性成分独立地以一种量存在,当如果必要该组合物被稀释在合适体积的液体载体(例如,水中)中并且施用至预期目标(例如用在植物的叶子、其场所或此类植物预期栽培的土壤)时,该量是生物学上有效的。

[0046] 依照本发明,适于用在连续相 a) 内的任选的农用化学活性成分的实例包括,但不局限于:杀真菌剂,如嘧菌酯、百菌清、嘧菌环胺、苯醚甲环唑、咯菌腈、双炔酰菌胺、啉氧菌酯、丙环唑、唑菌胺酯、戊唑醇、噻苯达唑以及肟菌酯;除草剂,如乙草胺、甲草胺、莠灭净、莎稗磷、莠去津、唑啉草酮、氟草胺、呋草黄、地散磷、双苯嘧草酮、吡草酮、溴丁酰草胺、溴酚肟、溴草腈、丁草胺、氟丙嘧草酯、抑草磷、仲丁灵、丁草特、唑草胺、卡草胺、杀草敏、氯普芬、敌草索、草克乐、吡啶酮草酯、环庚草醚、异噁草酮、稗草胺、氯酯磺草胺、氰草津、环草特、敌菜安、敌草净、敌草腈、吡氟酰草胺、哌草丹、二甲草胺、异戊乙净、二甲吩草胺、精二甲吩草胺、氨基乙氟灵、特乐酚、草乃敌、氟硫草定、EPTC、戊草丹、乙丁烯氟灵、乙氧呋草黄、乙氧苯草胺、恶唑禾草灵、精恶唑禾草灵、四唑酰草胺、麦草伏甲酯、高效麦草氟异丙酯、异丙吡草酯、氯乙氟灵、氟噻草胺、氟烯草酸、丙炔氟草胺、氟咯草酮、胺草唑、茚丁酯、氟啶草酮、呋草酮、氟噻甲草酯、茚草酮、异恶草胺、异恶唑草酮、环草定、利谷隆、苯噻酰草胺、甲基磺草酮、苯噻草酮、吡唑草胺、甲基苯噻隆、甲基杀草隆、吡喃隆、异丙甲草胺、磺草唑胺、甲氧隆、噻草酮、禾草敌、萘丙胺、草萘胺、草不隆、达草灭、坪草丹、氨磺灵、炔恶草酮、恶草酮、乙氧氟草醚、克草敌、二甲戊乐灵、甲氯酰草胺、烯草胺、环戊恶草酮、甜菜宁、唑啉草酯、哌草磷、丙草胺、氨基丙氟灵、氟唑草胺、扑灭通、扑草净、毒草胺、敌稗、扑灭津、苯胺灵、异丙草胺、戊炔草胺、苜草丹、吡草醚、pyrazogyl、苜草唑 (pyrazolynate)、苜草唑 (pyrazoxyfen)、稗草丹、哒草特、嘧草醚、二氯喹啉酸、环草隆、西玛津、西草净、精异丙甲草胺、磺草酮、甲磺草胺、牧草胺、丁噻隆、特草定、甲氧去草净、特丁津、去草净、甲氧噻草胺、噻草定、噻二唑草胺、禾草丹、仲草丹、野麦畏、草达津、氟乐灵、以及灭草猛;除草剂安全剂,如解草啉、二氯丙烯胺、解草唑、解草啉、解草安、肟草安、解草恶唑、双苯恶唑酸、吡唑解草酸;碱金属、碱土金属、硫鎓或者吡唑解草酸的铵基阳离子;吡唑解草酯以及解草腈;杀虫剂,如阿巴美丁、噻虫胺、甲氧基阿维菌素苯甲酸盐、 α -三氯氟氰菊酯、吡虫啉、 λ -三氯氟氰菊酯、氯菊酯、苜呋菊酯以及噻虫啉。

[0047] 在一个实施方案中,在该连续相 a) 中的活性成分可以处于易于悬浮在液体中的溶液、乳液、微乳液、微胶囊、颗粒和 / 或精细颗粒的状态。在本发明的背景中,精细颗粒是实质上小于该分散相中的固体聚合物颗粒的体积的一种颗粒,这样使得多个(至少 10 个)活性成分颗粒处在该分散相的每个颗粒内,而非精细颗粒是仅轻微地小于该分散相中的固体聚合物颗粒的体积的一种颗粒,这样使得每个聚合物颗粒仅包含少许活性成分颗粒。

[0048] 本发明的另外的方面包括一种预防或者对抗有害生物侵染植物物种以及调节植物的生长的方法,该方法是通过用一种适合的液体载体(如水或者液体肥料)对一个量的非水性液体分散体浓缩组合物进行稀释,并且将该稀释制品施用到所希望的植物、树木、动物或场所。本发明的浓缩物制品还可以在喷雾应用设备中在一种连续流装置中与水组合,这样使得不需要用于该稀释产品的贮藏桶。

[0049] 可以将该非水性液体分散体浓缩物组合物方便地储存在一种容器中,施用之前将它们从该容器中倾倒入或者抽出,或者向其中加入一种液体载体。

[0050] 本发明的非水性液体分散体浓缩组合物的优点包括:在室温下,用于延长时期的存贮稳定性,例如 6 个月或者更长;由于用水、或其他的液体载体制作稀释液用于施用混合物的制备,所以对于用户来说简单操作变成可能;环丙烯复合物的降解得到减少;在贮存期间或者稀释时悬浮液的沉降得到减少;可以容易地仅用少量的搅拌来再悬浮或者再分

散这些组合物。

[0051] 本发明的组合物的施用率将取决于多种因素,包括,例如,是否选用任何可任选的农用化学品活性成分,有待控制的有害生物或者其生长有待调节的植物以及选择使用的配制品的特性,以及将该化合物施用至叶子、土壤,用于根部吸收还是通过化学灌溉。然而,作为一般性的指导,每公顷从 1 至 2000g 活性成分的施用率是适当的,特别是每公顷从 2 至 500g 活性成分。对于 1-MCP 和植物生长调节剂,使用率是大约每公顷 0.1 至 50g。

[0052] 在一个实施方案中,用于用在本发明的组合物中可任选的农用化学活性成分的适当的比率与当前包含此类活性物的产品的标签上给出的现有比率是类似的。例如,Quadris[®]商标的啞菌酯能以从 112g 至 224g a. i. / 公顷的比率施用,并且 Quilt[™]商标的啞菌酯 (75g/L) / 丙环唑 (125g/L) 的预混合料能以从 0.75 至 1.5L/ha 的比率施用。

[0053] 在本发明的一个实施方案中,该分散体浓缩物组合物包括一种环丙烯复合物并且该环丙烯复合物是分布在聚合物颗粒之内,该聚合物颗粒本身分散在连续的实质上与水不混溶的液相之内,因此形成了一种油包固体 (solid-in-oil) 的油状分散体浓缩物。

[0054] 如在此使用的,术语“农用化学上的有效量”意思是不利地控制或者改变目标有害生物或者调节植物生长 (PGR) 的农用化学上的活性化合物的量。例如,在除草剂的情况下,一种“除草有效量”是足够用于控制或者改变植物生长的除草剂量。控制或者改变的效果包括所有自然发展的偏离,例如,杀害、延迟、叶灼伤、白化病、矮化病以及类似的。术语植物指的是植物的所有有形部分,包括种子、幼苗、幼株、根、块茎、茎、秆、叶和果实。在杀真菌剂的情况下,术语“杀真菌剂”应当意思是一种杀害或者大大地抑制真菌的生长、增殖、分裂、繁殖或传播的物质。如在此使用的,与该杀真菌化合物相关的术语“杀真菌有效量”或者“控制或减少真菌的有效量”是将杀害或者大大地抑制显著数量的真菌的生长、增殖、分裂、繁殖或传播的量。如在此使用的,术语“杀虫剂”、“杀线虫剂”或者“杀螨剂”应当意思是一种对应地杀害或者大大地抑制昆虫、线虫或者螨虫的生长、增殖、繁殖或传播的物质。杀虫剂、杀线虫剂或者杀螨剂的有效量是杀害或者大大地抑制显著数量的昆虫、线虫或者螨虫的生长、增殖、繁殖或传播的量。

[0055] 一方面,如在此使用的,由在分散体浓缩物中的 PGR 提供的“调节(植物)生长”、“植物生长调节剂”、PGR、“进行调节”(“regulating”)或者“调节”(“regulation”)包括下列的植物响应:抑制细胞伸长,例如茎高度以及节间距的降低,茎壁的强化,因此增加抗倒伏耐受性;观赏植物的紧密生长用于改进品质的植物的经济生产;促进更好的结实;增加子房数目,着眼于增加产量;促进能使果实脱离的组织形成的老化;在秋季用于邮购业务的苗圃以及观赏灌木以及树木的落叶;为了规划收获,通过减少收获至一至两采集物 (pickings) 并且中断有害昆虫的食物链来加速成熟。

[0056] 存在于分散体浓缩物中的这些环丙烯气体是作为乙烯结合的抑制剂进行作用的 PGR。一种熟知的这种环丙烯气体是 1-甲基环丙烯 (MCP)。1-MCP 阻止了来自乙烯的对植物中的应激响应进行启动的信号并且通过抑制乙烯的感知来抑制植物或植物部分(例如果实和花)对乙烯的敏感性。因此,在另一方面,“调节生长”、“调节(植物)生长”、“植物生长调节剂”、“PGR”、“进行调节”(“regulating”)或者“调节”(“regulation”)还包含根据本发明所定义的可分散在水中的分散体浓缩物组合物用于增加产量和/或改进农业植物的活力的用途。根据本发明的一个实施方案,将本发明的组合物用于改进农业植物的对

生物胁迫因素如,真菌、细菌、病毒和 / 或昆虫,以及非生物胁迫因素如,热胁迫、营养胁迫、冷胁迫、干旱胁迫、UV 胁迫和 / 或盐胁迫的耐受力。

[0057] 对于本发明的组合物选择与其所提供一种杀虫活性和 / 或植物生长调节活性所希望的水平的有关的施用率,对于本领域的普通技术人员对所关切的活性成分的生物性能进行优化而言是惯例的。施用率将取决于这些因素,如有害生物压力的水平、植物条件、天气以及生长条件连同这些农用化学活性成分的活性以及任何可应用标记比率限制。

[0058] 本发明还涉及一种液体农用化学组合物,该组合物包括

[0059] a) 一种连续的、实质上与水不混溶的、非水性液相,可任选地包括至少一种农用化学活性成分(例如,处于一种选自溶液或者分散体的状态,如,乳液、微乳液或者微囊剂或精细颗粒的悬浮液);以及

[0060] b) 一种包括聚合物颗粒的分散的固相,这些聚合物颗粒是从可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂制备的,其中这些聚合物颗粒的外表面包括一种胶质固体材料,该胶质固体材料以一种量存在,该量在固化或聚合反应过程中有效地将该树脂稳定在一种乳液状态,并且其中这些聚合物颗粒具有至少一种分布在其中的环丙烯复合物。

[0061] 本发明的另外的方面涉及一种用于在一个场所调节植物生长的、稀释的水性喷雾组合物,该组合物包括

[0062] a) 一种连续的水相,该水相包括以一种量的合适的液体载体,比如水或者液体肥料,该量足以获得该农业化学品活性成分在该喷雾组合物中的所希望的终浓度;

[0063] b) 一种包括聚合物颗粒的分散的固相,这些聚合物颗粒是从可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂制备,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料,该胶质固体材料以一种量存在,该量在固化或聚合反应过程中有效地将该树脂稳定在一种乳液状态,并且其中这些聚合物颗粒具有至少一种分布在其中的环丙烯复合物;以及

[0064] c) 可任选地,至少一种被分散、溶解、悬浮、微乳化或者乳化在该液体载体中的农用化学活性成分。

[0065] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种用于超低容量(ULV)施用的、稀释的组合物,该组合物包括:

[0066] a) 一种连续相,该连续相包含具有 55° C 以上的闪点的、以一种量的载体溶剂,该量足以获得每一农用化学品活性成分在该 ULV 组合物中的所希望的终浓度;

[0067] b) 一种包括聚合物颗粒的分散的固相,这些聚合物颗粒是从可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂制备,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料,该胶质固体材料以一种量存在,该量在固化或聚合反应过程中有效地将该树脂稳定在一种乳液状态,并且其中这些颗粒具有至少一种分布在其中的环丙烯复合物。

[0068] 本发明还涉及一种用于在有用植物的作物中对抗或者预防有害生物或者调节此类作物的生长的方法,所述方法包括:

[0069] 1) 用一种浓缩物组合物对所希望的区域,如植物、植物部分或其场所进行处理,该组合物包括:

[0070] a) 一种连续的实质上与水不混溶的、非水性液相,可任选地包括至少一种农用化学上活性的成分;

[0071] b) 一种包括聚合物颗粒的分散的固相,这些聚合物颗粒是从可固化的或可聚合的

热固性或热塑性树脂制备的,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料,该胶质固体材料以一种量存在,该量在固化或聚合反应过程中有效地将该树脂稳定在一种乳液状态,并且其中这些颗粒具有至少一种分布在其中的环丙烯复合物;以及

[0072] 2) 如果有必要,以一种足以获得每一这些农用化学活性成分所希望的终浓度的量值,将该浓缩物组合物稀释在一种适当的载体中,如水、水性液体肥料或者具有 55° C 以上的闪点的载体溶剂;并且然后用该稀释的喷雾或者 ULV 组合物对所希望的区域,如植物、植物部分或其场所进行处理。

[0073] 术语植物指的是植物的所有有形部分,包括种子、幼苗、幼株、根、块茎、茎、秆、芽、花、叶和果实。术语场所指的是植物正在生长或预期将要生长的地方。

[0074] 根据本发明的组合物适当于在农业中常规使用的所有的施用方法,例如,出苗前施用、出苗后施用以及拌种。根据本发明的组合物适当于苗前或者苗后施用至作物区域。

[0075] 根据本发明的组合物尤其适用于对抗和 / 或者预防有用植物的作物中的有害生物或者调节此类作物的生长。优选的有用植物的作物包括芸苔,谷类如大麦、燕麦、黑麦以及小麦,棉花,玉米,大豆,甜菜,水果,浆果,坚果,蔬菜,花卉,树木,灌木和草皮。可以将在本发明的组合物中使用的组分在不同的浓度,以多种本领域的普通技术人员已知的方法施用。这些组合物的施用比率将取决于有待控制的具体的有害生物类型、所需要的控制程度以及施用的时机和方法。

[0076] 作物应被理解为还包括已经通过常规的育种或通过基因工程的方法被赋予对除草剂或多种类别的除草剂(例如 ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACC 酶以及 HPPD- 抑制剂)耐受性的那些作物。通过常规的育种方法已经赋予其对咪唑啉酮(例如,甲氧咪草烟)的抗药性的作物的例子是 Clearfield® 夏季油菜(卡罗拉)。由于常规育种方法或遗传工程方法而被赋予了对多种除草剂的耐受性的作物的实例包括草甘膦和草丁膦抗性玉米品种,这些玉米品种在 Roundup Ready® 和 Liberty Link® 商品名下是可商购的。

[0077] 作物还应理解为是已经通过遗传工程方法被赋予对有害昆虫的抗性的那些,例如 Bt 玉米(抗欧洲玉米螟) Bt 棉花(抗棉花棉铃象甲)以及还有 Bt 马铃薯(抗科罗拉多甲虫)。Bt 玉米的实例是 NK® 的 Bt176 玉米杂交体(先正达种子)。该 Bt 毒素是一种由苏芸金芽胞杆菌土壤细菌自然形成的蛋白质。毒素或能合成此类毒素的转基因植物的实例描述在例如 EP-A-451878、EP-A-374753、W093/07278、W095/34656、W003/052073 以及 EP-A-427529 中。包含有一个或多个编码杀虫剂抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物的例子是 KnockOut® (玉米)、Yield Gard® (玉米)、NuCOTIN33B® (棉花)、Bollgard® (棉花)、NewLeaf® (马铃薯)、NatureGard® 和 Protexcta®。其植物作物或种子均可以是抗除草剂的并且同时是抗昆虫摄食(“叠加的”转基因结果)。例如,种子可以具有表达杀昆虫的 Cry3 蛋白的能力同时是耐草甘膦的。

[0078] 作物还应理解为包括通过常规的育种或基因工程的方法获得并且包括所谓的输出型(output)性状(例如改进的存储能力、更高的营养价值以及改进的香味)。

[0079] 其他有用的植物包括草皮草,例如,在高尔夫球场、草地、公园以及路旁的或者商业化种植用于草皮的,以及观赏植物,如花卉或者灌木。

[0080] 作物区域是栽培植物已经在其上生长或者那些栽培植物的种子已经被播种于其中的土地区域,以及预期生长那些栽培植物的土地区域。

[0081] 其他的活性成分,如除草剂、植物生长调节剂、杀藻剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀病毒剂、杀虫剂、杀鼠剂 (rodenticide)、杀螨剂、杀线虫剂或者杀软体动物剂可以在本发明的乳液配制品中可以存在或者可以加入作为这些乳液配制品的桶混伴侣。

[0082] 本发明的组合物可以进一步包括其他的惰性添加剂。此类添加剂包括增稠剂、流动增强剂、湿润剂、消泡剂、杀生物剂、润滑剂、填充剂、漂流控制剂、沉积作用增强剂、辅助剂、蒸发阻滞剂、冷冻保护剂、昆虫引诱气味剂、UV 保护剂、香料,以及类似的添加剂。该增稠剂可以是一种可溶的或者能够在水中膨胀的化合物,如,例如,黄原胶多糖类(例如,阴离子的杂多糖,如**RHODOPOL® 23**(黄原胶 (Xanthan Gum) (Rhodia 公司,克林伯利,新泽西州) (Rhodia, Cranbury, NJ))、藻酸盐、瓜耳胶或者纤维素;合成高分子,如,聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、基于改性纤维素的聚合物、聚羧酸酯、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石或者凹凸棒土。该冷冻保护剂可以是,例如,乙烯乙二醇,丙二醇,丙三醇,二甘醇,蔗糖,溶于水的盐类如氯化钠,山梨醇,三甘醇,四乙二醇,脲,或其混合物。代表性的消泡剂是聚二烷基硅氧烷,尤其是聚二甲基硅氧烷、氟脂肪族酯类或者全氟烷基膦酸(perfluoroalkylphosphonic/perfluoroalkylphosphonic acids) 或其盐以及它们的混合物。优选的是聚二甲基硅氧烷,如 Dow **Coming®**消泡剂 A 或消泡剂 B。代表性的杀生物剂包括 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮,可获得自**PROXEL® GXL**(奥麒化工 (Arch Chemicals))。

[0083] 本发明的这些组合物能与肥料混合并且仍保持它们的稳定性。这些肥料可以包括,例如硫、氮、磷、和 / 或钾。

[0084] 本发明的这些组合物可以被用在常规的农业方法中。例如,可以将本发明的组合物与水 and / 或肥料混合,并且能以任何工具将其在出苗前和 / 或出苗后施用至所希望的场所,如飞机喷雾桶、直接注入喷雾设备、背囊喷雾桶、家畜浸渍槽、在地面喷雾中使用的农场设备(例如,喷管式喷雾器、手动喷雾器),以及类似工具。所希望的场所可以是土壤、植物以及类似的场所。

[0085] 在一个实施方案中,通过以下步骤制备该分散体浓缩物:

[0086] a. 将该环丙烯复合物溶解或者悬浮于一种非水性可固化液体混合物中,该非水性可固化液体混合物包含至少一种适合的可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂(包括单体、低聚物、预聚合物或其共混物)、可任选的一种适合的固化剂、催化剂或引发剂,以及一种或多种可任选的选自无孔微粒矿物质(用作扩散屏障)和 / 或非可交联的可移动化学品的组分;

[0087] b. 将所述溶液或悬浮液在一种与水不混溶的、非水性液体中乳化为平均大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体用作(皮克林)乳液稳定剂,以及,可任选地,某些能够扩散入该分散的未固化的树脂液滴中的适当的固化剂、催化剂或者引发剂;并且

[0088] c. 完成该可固化的或可聚合的热固性或热塑性树脂混合物的交联、聚合或固化,以产生聚合物颗粒,这些聚合物颗粒具有至少一种分布在其中的环丙烯复合物并且其外表面具有胶质固体,这些胶质固体以一种量存在,该量在固化或聚合反应过程中有效地将该树脂稳定在一种乳液状态,并且在固化 / 聚合之后将这些聚合物颗粒分散在非水性液体中。

[0089] 在一个实施方案中,通过将分散相的预混合料添加至连续相的预混合料中来制备

该分散体浓缩物,其中:

[0090] 1) 通过用一种高剪切混合器混合以下物质来制备该分散相的预混合料:至少一种环丙烯复合物,至少一种适当的热固性树脂单体、低聚物、预聚物或其共混物,一种适当的固化剂,催化剂或者引发剂,一种可任选的非可交联的可移动化学品,以及一种可任选的用作扩散屏障的无孔微粒矿物质;

[0091] 2) 通过用一种低剪切混合器混合以下物质来制备该连续相的预混合料:一种具有用作乳液稳定剂的胶质固体的实质上与水不混溶的非水性液体。

[0092] 根据需要,为了使该分散相聚合,将所得到的该分散相的预混合料以及该连续相的预混合料的混合物在高剪切条件下搅拌持续适当的时间以形成皮克林(Pickering)乳液并且然后加热或者暴露于光或者其他的电磁放射条件(UV,微波)中。本领域普通技术人员容易地通过以下观察来确定剪切率和乳化作用的持续时间:如果剪切率太低,乳液以及所得的聚合物基质颗粒是相对粗糙的并且可以比所希望的更大;反而如果剪切率太高或持续时间太长,在这时发生该分散相的点的快速聚结或杂絮凝并且该皮克林乳液实际上损失掉了,稳定胶体的乳液最后变得从连续相中耗尽使得在分散相与连续相之间的任何新的界面表面实际上未受到保护。

[0093] 在一个实施方案中,在分散于将形成聚合物基质颗粒的可聚合树脂(单体、低聚物和/或预聚合物,等)内之前,可以将该环丙烯复合物研磨至所希望的颗粒大小。根据需要,可以使用一种空气磨或者其他的适当的设备在一种干燥状态下将这些固体碾磨至所希望的颗粒大小。该颗粒大小可以是大约0.2至大约20微米的平均颗粒大小,适当是大约0.3至大约15微米,更适当是大约0.5至大约10微米。

[0094] 在一个实施方案中,将该分散相的预混合料以及该连续相的预混合料的混合物在高剪切条件下搅拌5-10分钟并且加热至大约30°C-120°C的温度保持约0.1-10小时以完成固化反应。

[0095] 用于在制备该分散固相的固体聚合物颗粒中使用的适当的可聚合树脂包括热固性树脂如环氧树脂、酚醛树脂、聚脲树脂、氨基塑料树脂以及聚酯树脂。

[0096] 在一个实施方案中,适合在分散固相中的固体聚合物颗粒的制备中使用的可聚合的树脂是生物可降解的或生物衍生的,包括,例如从天然材料(例如植物油、大豆、木材以及类似材料)衍生的环氧树脂或聚酯树脂。

[0097] 关于环氧树脂,所有常规的二-以及聚环氧化物单体、预聚合物或其共混物都是用于本发明的实践的适当的环氧树脂。在一个实施方案中,适当的环氧树脂是在环境温度下为液体的那些。这些二-以及聚环氧化物可以是脂肪族的、脂环族的或者芳香族的化合物。此类化合物的典型的实例是双酚A、甘油或间苯二酚的二缩水甘油醚,脂肪族或脂环族的二元醇或多元醇的缩水甘油醚或 β -甲基缩水甘油醚,包括氢化的双酚A、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷或1,4-二羟甲基环己烷或者2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的那些,二-以及多酚的缩水甘油醚,典型地是间苯二酚、4,4'-二羟基二苯甲烷、4,4'-二羟基二苯基-2,2-丙烷、酚类和甲醛酸性缩合物以及1,1,2,2-四(4-羟苯基)乙烷的缩水甘油醚。此外的实例是N-缩水甘油基化合物,包括亚乙基脲、1,3-丙烯脲或5-二甲基乙内酰脲或者4,4'-亚甲基-5,5'-四甲基二乙内酰脲的二缩水甘油基化合物或者那些比如异氰尿酸三缩水甘油

酯。

[0098] 此外的技术上重要的缩水甘油基化合物是羧酸,尤其是二-以及多元羧酸的缩水甘油酯。典型的实例是琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四以及六氢化邻苯二甲酸、间苯二甲酸或者偏苯三酸的缩水甘油酯或者二聚脂肪酸的缩水甘油酯。

[0099] 不同于缩水甘油基化合物的聚环氧化物的实例是乙烯基环己烯以及双环戊二烯、3-(3', 4'-环氧环己基)-8, 9-环氧-2, 4-二氧杂螺[5.5]十一烷的双环氧化物, 3, 4-环氧环己烷羧酸的 3', 4'-环氧环己基甲基酯, 丁二烯双环氧化物或者异戊二烯双环氧化物, 环氧化的亚油酸衍生物或者环氧化的聚丁二烯。

[0100] 其他的适当的环氧树脂是二缩水甘油醚或者二羟酚或者 2 至 4 个碳原子的二羟脂肪醇的高级二缩水甘油醚, 优选是二缩水甘油醚或者 2, 2-双(4-羟苯基)丙烷与双(4-羟苯基)甲烷的高级二缩水甘油醚或者这些环氧树脂的聚合物。生物可降解的或生物衍生的环氧树脂(诸如植物油的二缩水甘油醚)也是适合用于本发明使用的。

[0101] 用于本发明的实践的适当的环氧树脂固化剂可以是任何适当的环氧树脂固化剂, 典型地是选自伯胺与仲胺以及它们的加合物、氨脒、双氰胺、多元羧酸、多元羧酸的酸酐、聚胺、聚氨基酰胺、胺和聚环氧化物的聚加合物以及多元醇。

[0102] 其他适当的固化剂是多元羧酸的酸酐, 典型地是邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐(nadic)、甲基纳迪克酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐以及此外地, 四氢邻苯二甲酸酐与六氢邻苯二甲酸酐。

[0103] 酚醛树脂包括甲阶酚醛树脂以及线性酚醛树脂。甲阶酚醛树脂可以通过苯酚或取代酚与过量的甲醛在碱性催化剂的存在下发生反应形成。线性酚醛树脂可以通过过量的苯酚或取代酚在酸性催化剂的存在下发生反应来获得, 这些取代酚例如间苯二酚、对位取代的苯酚(诸如对-叔丁基苯酚或带有甲醛的苯甲酚)。

[0104] 聚酯树脂包括基础树脂和催化剂。该系统的基础树脂可以包括反应性聚合物、或单体、或这两者的组合。适合的反应性聚合物包括但不限于, 不饱和聚酯、乙烯基酯、以及通过一种自由基机制方式使环氧聚酯与丙烯酸酯聚酯聚合的杂合系统。适合的单体包括但不限于, 苯乙烯、乙烯基甲苯、其他甲基苯乙烯单体、甲基丙烯酸甲酯、以及其他的丙烯酸酯单体。适合的过氧化物催化剂包括但不限于, 酮过氧化物、枯基氢过氧化物、过氧化二苯酰、过氧化酯、过氧缩酮、以及过氧二碳酸酯。适合的酮的过氧化物包括但不限于, 甲基乙基酮过氧化物、2, 4-戊二酮过氧化物、甲基异丁基甲酮过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物、环己酮过氧化物。

[0105] 适合的氨基塑料缩合物的实例包括脲、双氰胺、三聚氰胺或草酰胺与醛形成的那些缩合物, 这些醛诸如甲醛、乙醛、异丁醛、羟基戊醛、巴豆醛、羟基乙醛、糠醛、羟甲基糠醛、乙二醛以及葡萄糖。在适合的氨基塑料中还可提及脲和甲醛、脲和乙二醛、脲和乙醛、脲和异丁醛、脲和巴豆醛、脲和羟基戊醛与 2-氧代-4-甲基-6-脲基-六氢嘧啶形成的缩合产物。

[0106] 固体, 如硅石与粘土已经在文献中被传授为用来在农用化学配制品中作为粘度改性剂, 以通过在整个连续相中形成一种网络或者凝胶, 由此增加低剪切粘度, 并且减缓小颗粒、表面活性剂微粒或者乳液液滴的运动, 从而抑制重力驱动的沉降或者膏状物分离。本

发明的胶质固体改为被用作一种加工助剂,通过吸附至该瞬时的液体-液体界面,由此在固化液滴周围形成屏障使得接触或者毗邻的固化液滴不能够聚结(不论这些固化液滴是否已收集在沉积物或者膏层中),从而在固化过程中稳定包含这些树脂单体的液滴。可以通过如下文所述的功能测试来区分两种不同的功能-流变学的改变或者乳液稳定化。该胶质固体在稳定固化聚合物液滴的乳液方面的效果取决于颗粒大小、颗粒形状、颗粒浓度、颗粒可湿性以及颗粒之间的相互作用。这些胶质固体必须足够小,这样使得它们能够包被这些分散的固化的液体聚合物液滴的表面,并且如果包含此类颗粒的分散体浓缩物被稀释以使用,则这些固化的液体聚合物液滴必须充分地小,以具有抗所得的固体聚合物颗粒沉积的可接受的分散稳定性。这些最终的聚合物颗粒(并且因此,这些胶质固体)也将需要足够小,从而在目标场所提供一种可以接受地均匀的产品分布。该胶质固体还必须具有对形成分散相以及连续相的两种液体的充分的亲合力,这样使得它们能够吸附至该瞬时的液体-液体界面并且由此在固化过程中稳定该乳液。通过制备一种缺乏用作乳液稳定剂的胶质固体的对照配制品,可容易地评估针对皮克林型乳液稳定作用的可湿性特征,颗粒形状以及适合性。在此类案例中,这些固化的液体聚合物液滴聚结并且形成一种合并的团块代替精细固体聚合物颗粒的分散体。

[0107] 在一个实施方案中,如通过扫描电子显微镜检术所测量的,这些胶质固体具有数量-加权的中值颗粒大小直径,为0.01-2.0微米,特别地是0.5微米或者更小,更特别是0.1微米或者更小。

[0108] 多种多样的固体材料可以被用作用以制备本发明的分散体的胶质稳定剂,包括碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、聚合物、硅石以及粘土。适当的胶质稳定剂不可溶于存在于浓缩物配制品中的任何液相。如果一种农用化学活性成分,在任何用于稀释该最终组合物的液体中以及在连续相以及(瞬时的)分散液相两者中具有适当低的溶解度,即在室温下低于大约100ppm,并且可以在适当的颗粒大小下制备,并且具有适合于如在上文所述的瞬时的液体-液体界面的可湿性,那么这种活性成分也可能被用作胶质稳定剂。微粒无机材料的实例是钙、镁、铝以及硅的至少一种的氧化化合物(或者此类材料的衍生物),如硅石、硅酸盐、大理石、粘土以及滑石。微粒无机材料可以是天然发生的或者在反应器中合成的。这些微粒无机材料可以是一种矿物,该矿物选自但不限于,高岭土、膨润土、矾土、石灰石、铝土矿、石膏、碳酸镁、碳酸钙(研磨的或者析出的)、珍珠岩、白云石、硅藻土、碳钙镁石、菱镁矿、勃姆石、海泡石、坡缕石、云母、蛭石、伊利石、水滑石、锂蒙脱石、多水高岭石以及三水铝石。此外,适当的粘土(例如,硅铝酸盐)包括包含高岭土、蒙脱石或者伊利石类黏土矿物的那些。其他的具体实例是凹凸棒土、合成黏土以及海泡石。

[0109] 在一个实施方案中,无孔微粒无机材料连同该环丙烯复合物一起分布在这些聚合物颗粒内,以用作可任选的扩散屏障。通过将此类材料连同该环丙烯复合物一起悬浮于该非水性的可固化液体混合物中来制备该扩散屏障,该非水性的可固化液体混合物用于制备用作分散相b)的热固性的或者热塑性的树脂聚合物颗粒。适当的微粒扩散屏障材料包括碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、聚合物、硅石、云母以及粘土。对于可作为乳液的稳定之用并且作为作用为扩散屏障之用的相同的微粒无机材料是有可能的。

[0110] 在本发明的一个方面中,该微粒无机材料是高岭土粘土。高岭土粘土也被称为陶

土或者含水高岭土,并且主要地包含矿物高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$),一种水合硅酸铝(或者硅铝酸盐)。

[0111] 在本发明的一个方面中,该微粒无机材料可以是表面经修饰的。表面改性的意思是该无机颗粒的表面已经被修饰从而具有反应基团。可以使用多种多样的化学品修饰这些颗粒的表面,这些化学品具有通用结构 X—Y—Z,其中 X 是对该颗粒表面具有高亲和力的一种化学部分;Z 是具有所希望的官能度的一种(反应性的)化学部分;并且 Y 是一种将 X 与 Z 连接到一起的化学部分。

[0112] X 可以是,例如,一种烷氧基硅烷基团,如三乙氧基硅烷或者三甲氧基硅烷或者三氯甲硅烷,当这些颗粒的表面上具有硅烷醇(SiOH)基团的时候,该烷氧基硅烷基团是特别有用的。X 还可以是,例如,一种酸基团(如羧基或者丙烯酸基团),当这些颗粒的表面上具有碱基的时候,该酸基是特别有用的。X 还可以是,例如,一种碱基团(如胺基团)、环氧基团或者一种不饱和的基团(如,丙烯酸基团或者乙烯基团)。

[0113] Y 可以是任何将 X 与 Z 连接到一起的化学基团,例如一种聚酰胺、多异氰酸酯、聚酯或者一种烯烃链;更适当地是一种烯烃链;并且甚至更更适当地是一种 C_2 烯烃链,如乙烯或者丙烯。

[0114] 反应基团 Z 可以选自任何基团,并且可以与 Y 不同,Z 可以用于与一种交联剂进行反应。

[0115] 对胶质固体的类型与量进行选择以便于在固化过程中提供该组合物的可以接受的物理稳定性。通过对具有不同量的这一组分的组合物的范围的常规评估,这可以容易地由本领域的普通技术人员确定。例如,通过制备具有胶质固体的试样可以验证这些胶质固体稳定该组合物的能力,并且可以确认可固化液滴的乳液是稳定的并且没有显示出聚结。由于肉眼可见的大液滴的形成,以及最终由于在该配制品内的液体单体层的形成,聚结是明显的。如果明显地没有显著的聚结,并且这些固体聚合物颗粒作为一种精细分散体存在,则该组合物在固化过程中的物理稳定性是可以接受的。

[0116] 例如,在一个实施方案中,这些胶质固体以按分散相的重量计从 1% 至 80% 的量而采用,特别是从 4% 至 50%。可以采用胶质固体的混合物。

[0117] 以下实例进一步展示了本发明的一些方面,但并非旨在限制其范围。其中,如果没有在整个本说明书和权利要求书中另有规定,百分数均为重量百分数。

[0118] 实例 1-5

[0119] A. 配制品制备

[0120] 用剪切混合器将如下表 1 中所述的分散相的成分预混合(表 1 中,“HAIP”是以粉末为形式的 α -环糊精与 1-MCP 的复合物。HAIP 包含大约 4.5wt%1-MCP。(AgroFresh 公司(AgroFresh, Inc.)Pa),635Thin Epoxy Resin 与 556Epoxy Hardener(雷华德公司(Reichhold, Inc.),NC)比例为 2:1)。如在表 1 中所述的,将该连续相用一种低剪切混合器进行预混合。将经预混合的分散相添加至该预混合的连续相中,并且然后用一种高剪切混合器共混 5-10 分钟。为了加速该环氧树脂固化反应,将该混合的配制品用高温(70°C)处理 3hr。将以下对照实例 3 中的组分在一种高剪切混合器中简单地均匀化。

[0121] B. MCP 释放率

[0122] 在具有气密封的瓶中,用适当的乳化剂(Kinetic, Toximul TA-6, Stepfac8180

以及 Toximul8320, 等) 将这些配制品稀释在水中 (在水中 25ppm MCP) 并且然后进行搅拌。通过气相色谱对瓶中顶部空间的 MCP 的浓度进行分析来监测 MCP 的释放。

[0123] C. 偏上生长测验

[0124] 在具有气密密封的瓶中, 用适当的乳化剂 (Kinetic, Toximul TA-6, Stepfac8180 以及 Toximul8320, 等) 将这些配制品稀释在水中 (在水中 25ppm MCP), 随后将其喷洒在西红柿植株上。在用 1-MCP 处理 1 小时之后施用乙烯利。在 1-MCP 施用之前和再次在处理 24 小时之后对第三个叶柄与植物茎间的角度进行测量。最终数据表达为在第三个叶柄与茎间的角度中的平均变化。

[0125] 表 1:

[0126]

	实例 1	实例 2	实例 3
分散相	HAIP 5% Epoxy 635 13.4% Hardener 556 6.6%	HAIP 10% Epoxy 635 10% Hardener 556 5%	HAIP 5%
连续相	Aerosil R972 5% IsoparV 70%	Aerosil R972 5% IsoparV 69% AL-22 1%	AL-22 0.5% IsoparV 94.5%
平均粒径(μm)	85	55	10
在顶部空间中的 MCP 浓度			
1 小时中	108 ppm	450ppm	12000ppm
2 小时中	201 ppm	850ppm	14000ppm
4 小时中	380 ppm	1400ppm	14000ppm
偏向性测试 叶子角度的变化	未检测到	11°	22°

[0127] 表 2 实例 4-5

[0128]

	实例 4	实例 5	
分散相	HAIP 5% 苯酚甲醛树脂 20% 苯酚磺酸 1%	HAIP 5% 乙烯基酯树脂 20%	
连续相	Aerosil R972 5% IsoparV 69%	Aerosil R972 5% IsoparV 70%	
在顶部空间中的 MCP 浓度			
1 小时中	1350ppm	452ppm	
2 小时中	1470ppm	616ppm	

[0129] 实例 1、2、4 以及 5 展示了本发明的组合物导致 1-MCP 从分子复合物中的降解和损失减少, 并且与实例 3 的对照相比, 给出了对由乙烯诱导的应激响应的提高的耐受性。

[0130] 实例 6

[0131] A. 配制品制备

[0132] 用高剪切混合器预先混合分散相。用低剪切混合器预先混合连续相。将经预混合的分散相添加至该连续相中,并且然后用高剪切混合器混合 5-10 分钟。为了加速环氧树脂固化反应,将该混合的配制品用高温 (70° C) 处理 3hr。

[0133] B. 释放率

[0134] 将配制品与适当的表面活性剂稀释在水中并且然后保持在振动器上。在各适当的时间间隔获取样品。通过色谱分析法来监测释放率。

[0135]

	6
分散相	HAIP 10% BPA 环氧树脂(双酚 A 二缩水甘油醚)10% 聚氧丙烯二胺 5%
连续相	Aerosil R972 5% IsoparV 70%

[0136] 尽管只有几个本发明的示例性实施方案已经在上面详细描述,本领域的普通技术人员将很容易理解的是,在实质上不背离本发明的新颖技术和优点的情况下,在这些示例性实施方案中许多修饰是可能的。因此,所有此类的修饰旨在被包含在如在以下权利要求中所定义的本发明的范围内。