

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 3/04 (2006.01)
C09K 17/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040965.8

[45] 授权公告日 2009年8月19日

[11] 授权公告号 CN 100528951C

[22] 申请日 2004.12.15

[21] 申请号 200480040965.8

[30] 优先权

[32] 2003.12.15 [33] US [31] 60/529,949

[86] 国际申请 PCT/US2004/042192 2004.12.15

[87] 国际公布 WO2005/059023 英 2005.6.30

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.25

[73] 专利权人 吸收剂科技有限公司

地址 美国俄勒冈州

[72] 发明人 威廉姆·麦基·杜安尼

史蒂文·威廉姆·杜安尼

米兰·H·萨维奇

[56] 参考文献

US4459068A 1984.7.10

CN1080471A 1994.1.12

US4134863A 1979.1.16

US5853848A 1998.12.29

审查员 张 娜

[74] 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司

代理人 卢素华 郑 霞

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

一种含有具生物活性的促生长添加剂的超吸收聚合物产品的制造和使用方法

[57] 摘要

一种在淀粉基质中包容(entrap) 具有生物活性的促生长添加剂以形成用于农业应用的淀粉基的、超吸收聚合物产品的方法及其形成的产品, 包括:
(1) 接枝聚合一种单体和一种淀粉以形成一种包含淀粉基质的淀粉接枝共聚物; (2) 分离该淀粉接枝共聚物; (3) 形成淀粉接枝共聚物的微粒; 并(4) 加入一种具有生物活性的促生长添加剂以使淀粉基质至少包容一些这种具有生物活性的促生长添加剂。这种含有具有生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 被置于靠近一种作物、根、种子或幼苗之后, 促进了该作物、根、种子或幼苗的生长, 因为有益养分的利用度提高了。

1. 一种形成用于农业应用的包含一种具生物活性的促生长添加剂的超吸收聚合物产品的方法, 包括:

以 1:1 和 1:6 之间的摩尔比混合一种淀粉和一种接枝剂, 其中所述接枝剂是选自丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯腈-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、丙烯酸乙酯及其混合物中的至少一种的单体, 以使所述接枝剂接枝聚合到所述淀粉上以形成一种包含淀粉接枝共聚物的混合物, 所述淀粉接枝共聚物形成一种淀粉基质;

分离所述淀粉接枝共聚物;

通过挤压形成含有所述淀粉接枝共聚物的微粒, 所述微粒具有用于农业应用的尺寸的 8 目和 200 目之间的粒径; 以及

以 0.5 盎司: 1 磅和 1.5 盎司: 1 磅之间的具生物活性的促生长添加剂与淀粉的比率加入所述具生物活性的促生长添加剂, 所述具生物活性的促生长添加剂选自肥料类、农药类、植物生长调节剂类中的至少一种, 以使所述具生物活性的促生长添加剂被所述淀粉基质包容。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当混合所述接枝剂和所述淀粉以形成所述淀粉接枝共聚物时, 加入所述具生物活性的促生长添加剂。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当分离所述淀粉接枝共聚物时, 加入所述具生物活性的促生长添加剂。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中当形成含有所述淀粉接枝共聚物的微粒之后, 加入所述具生物活性的促生长添加剂。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 进一步包括:

向所述包含淀粉接枝共聚物的混合物中加入一种交联剂以形成交联的淀粉接枝共聚物, 其中所述交联剂选自由甘油酯类、双环氧化物类、二环氧甘油类、环己二酰胺、亚甲双丙烯酰胺、双羟烷基酰胺类、双羟丙基己二酰二胺、甲醛类、脲甲醛、三聚氰氨甲醛树脂类、异氰酸酯类、环氧树脂类, 自交联聚合物及其混合物组成的组; 以及

通过将氢氧化钾、甲醇钾或其混合物应用到所述交联的淀粉接枝共聚物来中和所述交联的淀粉接枝共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 进一步包括:

通过将氢氧化钾或氢氧化钠应用到所述包含淀粉接枝共聚物的混合物来皂化所述包含淀粉接枝共聚物的混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在一种引发剂存在下, 所述接枝剂接枝聚合到所述淀粉上, 所述引发剂选自铈盐、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、过氧化亚铁、过氧化氢硫酸亚铁铵、L-抗坏血酸和高锰酸钾抗坏血酸中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述引发剂是硝酸高铈铵。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述淀粉选自由纯淀粉类、面粉类、粗谷粉类及其混合物组成的组。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述淀粉为一种凝胶化的淀粉。

11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中形成所述微粒包括通过向所述包含淀粉接枝共聚物的混合物中加入醇以促成所述淀粉接枝共聚物形成沉淀来沉淀所述淀粉接枝共聚物, 所述醇选自甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中通过干燥所述包含淀粉接枝共聚物的混合物形成所述微粒。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述具生物活性的促生长添加剂是植物生长激素类。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述具生物活性的促生长添加剂是用于土壤的养分类。

15. 根据权利要求 1 所述的方法, 进一步包括:

加入载体, 所述载体选自高岭土、漂白土、硅藻土产品、非胶凝化的粒状淀粉、硅酸盐类及其混合物中的至少一种。

16. 根据权利要求1所述的方法, 进一步包括:

将含有所述具生物活性的促生长添加剂的所述超吸收聚合物产品应用于下述之一: (1) 靠近一种作物的生长基质, 及 (2) 直接应用到一种作物。

17. 根据权利要求1所述的方法, 进一步包括: 将含有所述具生物活性的促生长添加剂的所述超吸收聚合物产品应用到靠近幼苗、根和种子之一的生长基质。

18. 根据权利要求1所述的方法, 进一步包括: 将含有所述具生物活性的促生长添加剂的所述超吸收聚合物产品直接应用到幼苗、根和种子之一。

一种含有具生物活性的促生长添加剂的超吸收 聚合物产品的制造和使用方法

技术领域

本发明涉及农业改良剂,更具体的涉及一种含有具生物活性的促生长添加剂的超吸收聚合物产品的制造和使用方法。

背景技术

在过去的三十年中,高分子化学家们和土壤科学家们已开发出为农业使用的控释农药。控释农药的两个基本目标是:(1)提高农药的效力,(2)减少应用农药对环境的不良后果。一些现有技术的控释农药已被在淀粉中胶囊化。这些现有技术的淀粉胶囊化的控释农药产品一般通过混合淀粉与农药而形成且混合物成球形。这些淀粉胶囊化的农药提供了从淀粉中限速释放的农药微粒,该释放很大程度上被扩散作用控制。具体地,当淀粉胶囊化的农药被施向土壤,它们吸水并溶胀以至于农药微粒扩散出淀粉基质,进入作物、根、种子或幼苗周围的土壤中。

在1976年,高分子化学家们开发了一类涉及作为超吸收聚合物类(SAPs)的材料(例见:美国专利第3,935,099号、第3,981,100号、第3,985,616号及第3,997,484号,均在1976年颁布(issue))。SAPs为一些材料,它们至少能在水性液体中吸入(imbibe)或吸收其自重的10倍,并在中等压力下保有吸入或吸收的水性液体。吸入或吸收的水性液体被带进SAP的分子结构中而不是被包含在小孔中,小孔中的液体能通过挤压除去。一些SAPs能在水性液体中吸收直到它们重量的1,000倍。

一种类型的SAPs,被称作“全合成共聚物类”,是在偶联剂存在下通过共聚丙烯酸和丙烯酰胺制得。几乎所有的全合成共聚物SAPs被用于婴儿尿布、成人尿布、月经用品、医院床垫、电缆涂料,及类似物品。当今,

全世界每年全合成共聚物 SAPs 的市场估计约为 20 亿英镑。

另一种类型的 SAPs 被称作淀粉接枝共聚物类, 其用一种天然聚合物, 例如一种淀粉, 以形成一种含有淀粉接枝共聚物的 SAP 产品。淀粉接枝共聚物 SAP 的薄膜 (films) 一般是通过在一个盘架 (tray) 上干燥淀粉接枝共聚物组合物或在滚筒干燥器上加热该组合物而形成。得到的薄膜可接着被碾碎或磨细成薄片或粉末。淀粉接枝共聚物 SAP 的薄膜也可通过用一种如乙醇或丙酮的与水混溶的有机溶剂稀释粘稠的碱性淀粉接枝共聚物混合物, 以使一种碱性淀粉接枝共聚物沉淀而制得。该沉淀的碱性淀粉接枝共聚物接着被过滤和再干燥而分离成一种细微的粉末形式。吸收大量水性液体的淀粉接枝共聚物 SAP 产品一般在市场上作为吸收性软产品 (soft goods), 其增加了土壤的贮水能力, 并在纤维、粘土、纸等材料上形成一种涂层。

农业公司长期以来对 SAPs 吸收水性液体的能力有所期望。然而, 全合成共聚物 SAPs 及薄膜或颗粒状的淀粉接枝共聚物 SAPs 的试验显示了其在农业上弱的性能, 主要是由于 SAP 产品的粒径 (测得小微粒在尺寸上约 80 目)。较细微的目数的微粒有一个固有缺陷是它们不能被用于典型的要求粒径至少为 25 目的颗粒撒药机 (granule applicator)。此外, 细微的粉末和/或薄膜在向田地或生长基质施用 SAP 产品期间经常会被任何出现的风带走。

尽管将农药微粒与淀粉混合进行生产已有多数年, 但还没有人成功地在淀粉基 SAP 产品中包容(entrap)农药以适用于大规模农业应用。本发明的发明人意识到在农业产业中需要一种方法, 该方法形成一种淀粉基的 SAP 产品, 其含有一种应用于作物、根、幼苗或种子, 或应用于作物、根、幼苗或种子附近的生长基质的具有生物活性的促生长添加剂, 其能够促进这些作物、根、幼苗或种子的生长。

发明概述

本发明的一个目的是阐述了一种生产和使用应用于农业的含有一种

具有生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品的方法。应用得到的 SAP 产品促进了被置于靠近 SAP 产品的植物、根、幼苗或种子的生长。

本发明优选的实施方案主要涉及通过在淀粉基质中包容具有生物活性的促生长添加剂微粒,以形成一种用于大规模农业应用的含有一种具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品的方法和产品。该淀粉基 SAP 产品应用于作物、根、种子或幼苗,或用于作物、根、幼苗或种子附近的生长基质之后,该淀粉基 SAP 产品提高了作物、根、幼苗或种子对有益养分的利用度。提高这些养分的利用度实现了农作物产量、生长速率、种子发芽率和/或作物大小的提高。这种具有生物活性的促生长添加剂被物理的保留并引入 SAP 产品的淀粉基质部分,因此形成了一种稳定的超吸收聚合物产品,其最小化或消除了在大降雨期间及运输途中挤压或抖动时添加剂的径流(runoff)。普遍认为作物、根及幼苗通过毛细作用从淀粉基 SAP 产品提取了具有生物活性的促生长添加剂的有效部分,以及种子通过从淀粉基质中扩散的添加剂,利用了具有生物活性的促生长添加剂。

一种优选的形成含有具生物活性的促生长添加剂的 SAP 产品的方法包括:(1)接枝聚合至少一种接枝剂和一种淀粉以形成一种包含淀粉基质的淀粉接枝共聚物;(2)分离所得淀粉接枝共聚物;(3)形成用于农业应用的大小的淀粉接枝共聚物的薄膜、粉末或微粒;并(4)加入具有生物活性的促生长添加剂以在淀粉基质中包容至少一些具生物活性的促生长添加剂。在这一过程的不同时间都可以加入该具有生物活性的促生长添加剂,这取决于添加剂的类型及添加剂在淀粉基质中所期望包容的程度。

这种形成含有一种具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品的优选方法至少有两种优选的实施。第一种优选的实施包括:(1)在一种引发剂存在下结合一种单体和一种淀粉从而单体接枝聚合到淀粉上,以形成一种包含淀粉基质的淀粉接枝共聚物的混合物;(2)皂化该混合物;(3)从混合物中沉淀该皂化的淀粉接枝共聚物以形成用于农业应用的尺寸的 SAP 产品微粒;并(4)加入具有生物活性的促生长添加剂以在淀粉基质中包容至少一些具有生物活性的促生长添加剂。可以至少在下列加工步骤之一加入该具有生物活性的促生长添加剂,例如:(1)当结合单体与淀粉时;

(2)在皂化淀粉接枝共聚物之后；及(3)在形成淀粉基的SAP产品之后。

此优选方法的第二种优选的实施包括：(1)在引发剂存在下，接枝聚合一种单体到一种淀粉上，以形成一种包含淀粉基质的淀粉接枝共聚物的混合物；(2)向混合物中加入一种交联剂以交联该淀粉接枝共聚物；(3)中和此混合物；(4)沉淀或分离此交联的淀粉接枝共聚物以形成用于农业应用的尺寸的SAP产品微粒；及(5)加入具有生物活性的促生长添加剂以在淀粉基质中包容具有生物活性的促生长添加剂。可以至少在下列加工步骤之一加入该具有生物活性的促生长添加剂，例如：(1)当接枝聚合单体到淀粉上时；(2)在中和之后；及(3)在形成淀粉基的SAP产品之后。

使用该用于促进作物、种子、幼苗或根的生长，含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基SAP产品的优选的典型方法包括：(1)将含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基的SAP产品(或一种含有该SAP产品的稀浆(slurry)、垫层(mat)或肥料)直接置于一种靠近作物、种子、幼苗或根的生长基质上，并(2)将该淀粉基的SAP产品(或一种含有该SAP产品的稀浆(slurry)、垫层(mat)或肥料)应用于一种作物、种子、幼苗或根，接着将该作物、根、种子或幼苗种植到生长基质中。将该含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基SAP产品直接应用于土壤或作物、种子、幼苗或根，将导致种子更早发芽和/或开花、降低灌溉需要量、增加繁殖、增强作物生长、增加作物产量、并减少土壤硬结(crust)。因此，通过上述方法制成的SAP产品提供了多种优于现有技术SAP产品的优势以及在大规模农业中形成和使用SAP产品的方法。

典型的具有生物活性的促生长添加剂包括肥料类、农药类、生物活性材料类、植物生长激素类、和用于土壤的养分类。一系列典型的农药包括杀螨剂类、杀藻剂类、拒食剂类(antifeedants)、杀鸟剂类、杀菌剂类、驱鸟剂类、化学绝育剂类(chemosterilants)、杀真菌剂类、除草剂安全剂类、除草剂类、昆虫引诱剂类、驱虫剂类、杀虫剂类、哺乳动物驱避剂类(mammal repellents)、交配干扰剂类(mating disruptors)、杀软体动物剂类、杀线虫剂类、植物激活剂类、植物生长调节剂类、灭鼠剂类(rodenticides)、增效剂类，和杀病毒剂类。

本发明的其他方面及优点将显而易见于接着关于优选实施方案的详述中。

优选实施方案的详述

本发明主要涉及通过在淀粉基质中包容一种具有生物活性的促生长添加剂以形成一种用于农业应用的淀粉基的 SAP 产品的方法及其产品。当应用于靠近作物、根、种子或幼苗的生长基质时，或者直接用于一种作物、根、种子或幼苗时，该含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品通过促进作物、根、种子或幼苗对有益养分的利用度而促进了被置于靠近该 SAP 产品的作物、根、种子或幼苗的生长。该淀粉基 SAP 产品的淀粉基质的高吸收性有助于在淀粉基质中包容具有生物活性的促生长添加剂，从而最小化或消除了该具有生物活性的促生长添加剂在 SAP 产品的运输或生产时，以及使用 SAP 产品期间，由于大降雨、挤压或抖动而从淀粉基质中解离或释放。因为该具有生物活性的促生长添加剂被包容入 SAP 产品，所以该具有生物活性的促生长添加剂的径流率(runoff rate)显著的低于该具有生物活性的促生长添加剂被直接用于土壤、作物、根、幼苗或种子的径流率。

用于此处的术语“包容(entrapped)”和“使胶囊化(encapsulated)”意思是指该具有生物活性的促生长添加剂通过该 SAP 产品的淀粉基质部分被物理的保留的事实。术语“具有生物活性的促生长添加剂”意思包括任何促进作物、根、幼苗或种子生长的添加剂。促进生长的指征包括，但不限于：更早的使种子发芽和/或开花、降低灌溉需要量、增加繁殖、增强作物生长、增加作物产量、提高作物大小、提高作物收率，并减少土壤硬结(crust)。

形成一种用于农业应用的含有具生物活性的促生长添加剂的 SAP 产品的优选方法包括：(1)接枝聚合至少一种接枝剂与一种淀粉以形成一种含有淀粉基质的淀粉接枝共聚物；(2)分离得到的淀粉接枝共聚物；(3)形成用于农业应用的尺寸的淀粉接枝共聚物的微粒；并(4)加入具有生物活性的促生长添加剂以在淀粉基质中至少一些具有生物活性的促生长添加

剂被包容。在这一过程的不同时间都可以加入该具有生物活性的促生长添加剂，这取决于添加剂的类型及添加剂在淀粉基质中所期望包容的程度。

这种制成用于农业应用的含有一种具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品的优选方法至少有两种优选的实施。第一种优选的实施包括：(1)在一种引发剂存在下结合一种单体和一种淀粉从而单体接枝聚合到淀粉上，以形成一种包含淀粉基质的淀粉接枝共聚物的混合物；(2)皂化该混合物；(3)从混合物中沉淀该皂化的淀粉接枝共聚物以形成用于农业应用的尺寸的 SAP 产品微粒；并(4)加入具有生物活性的促生长添加剂使其在淀粉基质中被包容。也可以至少在下列加工步骤之一加入该具有生物活性的促生长添加剂，例如：(1)当结合单体与淀粉时；(2)在皂化了混合物之后；及(3)在形成淀粉基的 SAP 产品微粒之后。

关于第一种优选的实施，一种典型优选的单体为丙烯腈。丙烯腈可单独使用或连同其他单体一起使用，其他单体例如：2-丙烯腈-2-甲基丙磺酸、丙烯酸及丙烯酰胺。淀粉与丙烯腈的优选的摩尔比率在约 1:1 和约 1:6 之间，在 SAP 产品中丙烯腈的量一般要与该 SAP 产品的吸收性成正比。

优选地在一种引发剂，如：一种铈盐的存在下，丙烯腈被接枝聚合到淀粉上。典型优选的铈盐类包括，但不限于：硝酸高铈铵、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、过氧化亚铁(ferrous peroxide)、过氧化氢硫酸亚铁铵(ferrous ammonium sulfate-hydrogen peroxide)、L-抗坏血酸，及高锰酸钾-抗坏血酸。生成长的、接枝链的聚丙烯腈，或聚丙烯腈与其他单体一起与淀粉结合的接枝聚合过程一般在几分钟内完成。

长的、接枝链的聚丙烯腈，或聚丙烯腈与其他单体一起与淀粉结合后被接着皂化，优选的用氢氧化钾或氢氧化钠，将腈基团转变成羧酰胺类与羧酸碱金属盐类(alkali carboxylates)的混合物。皂化产生一团高度粘稠的皂化物(saponificate)，其具有面团状的稠度(consistency)。

该皂化物(无论是否具有生物活性的促生长添加剂)接着被用一种与水混溶的溶剂例如一种醇，如：甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇沉淀成固体形式。因为甲醇通常是最便宜的醇，所以它一般是首选的。皂化物被浸在醇

中，引起碱性淀粉接枝共聚物沉淀，形成可被干燥和筛选至期望尺寸的微粒。该醇除去水、盐分，并使中和的淀粉接枝共聚皂化物成粒状。现有使用一种醇进行沉淀的各种方法可结合本发明使用。典型优选的沉淀方法在下文中被更详细的讨论。

第二种优选的实施包括：(1)在一种引发剂存在下，结合一种单体和一种淀粉，以使该单体接枝聚合到该淀粉上，形成一种包含淀粉基质的淀粉接枝共聚物的混合物；(2)向混合物中加入一种交联剂以形成一种交联的淀粉接枝共聚物；(3)中和此混合物；(4)形成用于农业应用尺寸的SAP产品微粒；及(5)加入具有生物活性的促生长添加剂以使其至少在淀粉基质中被包容一些。可以至少在下列加工步骤之一加入该具有生物活性的促生长添加剂，例如：(1)当接枝聚合该单体到淀粉上时；(2)在中和之后；及(3)在形成淀粉基的SAP产品微粒之后。

关于第二种优选的实施，典型优选的单体包括，但不限于：丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、2-丙烯腈-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酸、乙烯磺酸、丙烯酸乙酯，及它们的衍生物和混合物。

在存在一种引发剂时，单体被优选的接枝聚合到淀粉上。用于上述方法的典型的引发剂包括：铈(+4)盐类，如：硝酸高铈铵、过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾、过氧化亚铁(ferrous peroxide)、过氧化氢硫酸亚铁铵(ferrous ammonium sulfate-hydrogen peroxide)、L-抗坏血酸，及高锰酸钾-抗坏血酸。本领域技术人员知晓的其他合适的引发剂也可以使用。引发剂的用量将基于所选的引发剂、所选的单体，及所选的淀粉而变化。一些引发剂，如：过硫酸盐类，其使用需要存在一定的热量。引发剂可被单次或多步加入，并且也可使用多种引发剂。

接着，一种交联剂被加入到混合物中以形成一种交联的淀粉接枝共聚物。需要一种交联剂是因为如果淀粉接枝共聚物不是交联的，它可能溶解在水性液体中。交联状态使得该淀粉接枝共聚物吸收水性液体而不溶解。加入交联剂的量与得到的SAP产品的吸收性间接的成比例。典型优选的交联剂包括甘油酯类；双环氧化合物类；二环氧甘油类；环己二酰胺(cyclohexdiamide)；亚甲双丙烯酰胺；双羟烷基酰胺类

(bishydroxyalkylamides), 如: 双羟丙基己二酰二胺; 甲醛类, 如: 脲甲醛和三聚氰氨甲醛树脂类; 异氰酸酯类, 包括二异氰酸酯类和三异氰酸酯类; 环氧树脂类, 一般要在碱催化剂存在下; 及它们的衍生物和混合物。

尽管使用交联剂是优选的, 但自交联共聚物也可被使用。如果使用一种自交联共聚物, 那么单个或多个自身反应的官能团或多个协同反应的官能团也被并入了混合物。一种典型的协同反应的官能团是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

一旦一种交联的淀粉接枝共聚物形成了, 该交联的淀粉接枝共聚物就被中和至转化其羧基至钾盐, 其中, 例如: 用氢氧化钾或甲醇钾中和淀粉接枝共聚物。与需要皂化的现有技术的方法相比, 本发明的中和步骤明显的更快、更易于反应, 并造价没那么昂贵。并且, 中和不产生腐蚀性的和危险的反应副产物, 例如: 氨。可用于完成中和的典型溶剂包括: 氢氧化钾、甲醇钾, 及它们的混合物, 它们中的任一都可用甲醇稀释。

得到的中和的、交联的淀粉接枝共聚物接着被分离或沉淀以形成 SAP 产品微粒。典型优选的分离和沉淀方法将在下文中被更详细的讨论。分离可通过本领域普通技术人员知晓的任何方法进行, 包括: (1) 挤压和干燥, 例如: 在一个双滚筒干燥器上, (2) 在双滚筒干燥器上干燥中和的面团状物以形成 SAP 产品的薄片, 并随后从该 SAP 产品薄片形成期望尺寸的微粒, (3) 盘架干燥中和的面团状物以形成 SAP 产品的薄片, 并随后从该 SAP 产品薄片形成期望尺寸的微粒, 并(4) 从中和的面团状物形成微粒并接着盘架干燥这些微粒。

关于第一种和第二种优选的实施, 具生物活性的促生长添加剂被优选的加至面团状或微粒状 SAP 中, 这样以使其基本在 SAP 各处遍布。一种典型的优选的可能完成加入具生物活性的促生长的添加剂的方法, 包括溶解该添加剂在一种溶剂中并接着向 SAP 面团状物或 SAP 产品的微粒喷淋该促生长添加剂的溶液 (不论在加入时是否搅拌该面团状物或微粒)。加入该具有生物活性的促生长添加剂的第二种优选的方法, 包括形成添加剂的一种稀浆(slurry)并在加工的任何时刻, 向 SAP 面团状物或微粒加入此稀浆。在形成 SAP 产品微粒之后加入具有生物活性的促生长添加剂的一

个优点是微粒的高度吸收性质导致他们易于吸入添加剂。在一个优选的实施方案中，淀粉基的SAP产品微粒在施用添加剂后被干燥。

具有生物活性的促生长添加剂通常分成两类：水溶性添加剂和不溶于水的添加剂。水溶性添加剂可直接在加工的任何时刻向SAP面团状物或微粒加入，或在应用该SAP产品向生长基质期间加入。当使用优选方法的第一种优选的实施时，该水溶性添加剂优选的在皂化之后或在形成了SAP产品微粒之后向SAP面团状物加入，因为在接枝反应剂和淀粉结合期间加入该具有生物活性的促生长添加剂可能导致添加剂在皂化期间被冲走。

水溶性的具有生物活性的促生长添加剂可在加工的任何时刻向SAP微粒加入，或在应用SAP产品向生长基质期间加入。一般地，不溶于水的添加剂被溶解在一种溶剂中，如：一种与水混溶的溶剂例如乙醇，并接着向SAP面团状物、SAP微粒，或向生长基质应用该溶液。在使用了该溶解了该具有生物活性的促生长添加剂的溶液或稀浆后，可通过加热或干燥以蒸发带走残留溶剂而从SAP面团状物或微粒中除去溶剂。

具有生物活性的促生长添加剂在每磅SAP产品中优选的比例是每磅约1盎司。典型的具有生物活性的促生长添加剂包括肥料类、植物生长调节剂类、农药类、植物生长激素类，和用于土壤的养分类(soil-based nutrients)，所有这些都可为固态、结晶、液状或流体的形式。

一系列典型的农药包括杀螨剂类、杀藻剂类、拒食剂类、杀鸟剂类、杀菌剂类、驱鸟剂类、化学绝育剂类(chemosterilants)、杀真菌剂类、除草剂安全剂类、除草剂类、昆虫引诱剂类、驱虫剂类、杀虫剂类、哺乳动物驱避剂类(mammal repellents)、交配干扰剂类(mating disruptors)、杀软体动物剂类、杀线虫剂类、植物激活剂类、植物生长调节剂类、灭鼠剂类(rodenticides)、增效剂类，和杀病毒剂类，及它们的衍生物、它们的掺合物(blends)，与它们的结合物(combinations)。三种典型的市售农药如下：AssetTM，由Helena Chemicals of Fairfax, South Carolina制造；ACATM，由UAP of Greeley, Colorado制造；及Miracle-GroTM，由the Scotts Company of Marysville, Ohio制造。

典型的植物生长调节剂包括抗植物生长素类，例如：2,3,5-三碘代苯甲酸；生长素类，例如：2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)；细胞激动素类，例如：激动素；脱叶剂类，例如：甲氧隆；乙烯抑制剂类；乙烯释放剂，例如：氨基环丙烷羧酸(ACC)和乙二肟(gloxime)；赤霉素类；生长抑制剂类；生长阻滞剂类；生长刺激剂类；它们的衍生物；以及它们的混合物。

一系列典型的优选除草剂如下：酰胺类除草剂包括乙酰氯苯胺类除草剂（例如甲草胺和异丙甲草胺）；抗生素类除草剂；芳香酸类除草剂包括苯甲酸类除草剂（例如草灭平和麦草畏）、邻苯二甲酸类除草剂、吡啶甲酸类除草剂及喹啉羧酸类除草剂；含砷类除草剂；苯甲酰基环己二酮类除草剂；苯并咪唑基烷基磺酸酯类除草剂；氨基甲酸酯类除草剂；苯氨基甲酸酯(carbanilate)类除草剂；环己烯肟类除草剂；环丙基异噁唑类除草剂；二羧酰亚胺类除草剂；二硝基苯胺类除草剂（例如氟乐灵和二甲戊乐灵(pendimethalin)）；二硝基苯酚类除草剂；二苯醚类除草剂；二硫代氨基甲酸酯类除草剂；卤代脂肪族类除草剂；咪唑啉酮类除草剂；无机物类除草剂；腈类除草剂；有机磷类除草剂；苯氧基类除草剂（例如2,4-D（也叫作2,4-二氯苯氧乙酸）和2-甲-4-氯丙酸）；苯二胺类除草剂；吡唑基氧代苯乙酮类除草剂；吡唑基苯类除草剂；哒嗪类除草剂；哒嗪酮类除草剂（例如NorflurazonTM）；吡啶类除草剂；嘧啶二胺类除草剂；季铵类除草剂；硫代氨基甲酸酯类除草剂（包括苏达灭(butylate)和EPTC）；硫代碳酸酯类除草剂；硫脲类除草剂；三嗪类除草剂（例如阿特拉津和西玛三嗪）；三嗪酮类除草剂（例如MetribuzinTM）；三唑类除草剂；三唑酮类除草剂；三唑并嘧啶类除草剂；尿嘧啶类除草剂；尿素类除草剂；RoundupTM（由Monsanto Co. of St. Louis, Missouri 制造）；ChloroprothamTM；SurflanTM（由Southern Agricultural Insecticides, Inc. of Palmetto, Florida 制造）；及ClomazoneTM。这些除草剂可被复合或混合使用。

典型的微生物类农药包括苏云金杆菌和菌根真菌。典型的杀虫剂类包括硫丹、二嗪农和马拉硫磷。典型的杀真菌剂类包括由Bayer Crop Science of Research Triangle Park, North Carolina 制造的AlietteTM（有效成分 = 三邻乙基氧次膦酸铝(aluminum tris(o-ethylphosphenate))）；由Bayer Crop

Science of Research Triangle Park, North Carolina 制造的 Rovral™ (有效成分 = 异菌脲(iprodione)) ; Mancozeb™; 由 BASF Agolutions of Canada 制造的 Sovran™ (有效成分 = 醚菌酯(kresoxim-methyl)) ; 由 Novartis Corporation 制造的 Flint™ (有效成分 = 肟菌酯(trifloxystrobin)) ; 由 Syngenta Crop Protection Inc. of Greensboro, North Carolina 制造的 Ridomil™ (有效成分 = 甲霜灵(Mefenoxam)) 和 Ridomil Gold™ (有效成分 = 甲氧乙酰氨基-®-2-2(2,6-二甲苯基-丙酸甲酯)) ; 由 Syngenta Crop Protection Inc. of Greensboro, North Carolina 制造的 Dividend™ (有效成分 = 苯醚甲环唑(difenoconazole)) ; 由 Certis USA of Columbia, Maryland 制造的 SoilGard™ (有效成分 = 绿色粘帚霉(gliocladium virens)) ; 由 Syngenta Crop Protection Inc. of Greensboro, North Carolina 制造的 Bravo™ (有效成分 = 百菌清); 由 Gustafson LLC of Canada 制造的 Vitavax™ (有效成分 = 萎锈灵); 由 Gustafson LLC of Canada 制造的 Thiram™ (有效成分 = 四甲基二硫化秋兰姆); 由 Syngenta Crop Protection Inc. of Greensboro, North Carolina 制造的 Maxim™ (有效成分 = 咯菌腈(fludioxonil)); 由 Syngenta Crop Protection Inc. of Greensboro, North Carolina 制造的 Quadris™ (有效成分 = 嘧菌酯(azoxystrobin)); 及由 Bayer Crop Science of Research Triangle Park, North Carolina 制造的 Elite™ (有效成分 = 戊唑醇)。它们也可被复合或混合使用。

一系列典型的用于土壤的养分含有钙、镁、钾、磷、硼、锌、锰、铜、铁、硫、氮、钼、磷酸铵、鱼粉(fish meal), 及它们的衍生物、掺合物和混合物。关于典型的促生长添加剂的更多信息可在 Meister Publishing Company 1992 年出版的 The Farm Chemicals Handbook (农用化学试剂手册) 中找到。

用于与上述鉴别方法有关的典型的淀粉包括纯淀粉类、面粉类和粗谷粉类(meals)。优选的淀粉类包括玉米淀粉、玉米粉、小麦淀粉、高粱淀粉、木薯淀粉、谷物面粉和(谷物)粉(cereal flours and meals)、香蕉粉、丝兰粉、去皮丝兰根、带皮丝兰根、燕麦粉、香蕉粉和木薯粉。也可以使用这些淀粉的复合物、衍生物和掺合物。这些淀粉源优选地被凝胶化以优化吸收性

能。典型的市售易得的淀粉包括原淀粉类(如:玉米淀粉(如:由 A. E. Staley 制造的 Pure Food PowderTM)、蜡质玉米淀粉(如:由 A. E. Staley 制造的 WaxyTM 7350)、小麦淀粉(如:由 Midwest Grain Products 制造的 MidsolTM50)、及马铃薯淀粉(如:由 A. E. Staley 制造的 AvebeTM)、糊精类淀粉 (dextrin starches) (如:由 A. E. Staley 制造的 StadexTM9)、右旋糖酐类淀粉(如:由 Pharmachem Corp.制造的 Grade 2P)、玉米粉、去皮丝兰根、带皮丝兰根、燕麦粉、香蕉粉、木薯粉及工业级非改性玉米淀粉。淀粉与单体优选的摩尔比率在约 1:1 和约 1:6 之间。

如上所述,各种优选的分离方法都可被与本发明一起使用。分离可以通过沉淀或干燥和/或处理 SAP 面团状物来进行。沉淀可用于形成微粒、颗粒、粉末、条状物、棒状物、软片状物 (films) 等,此处所指的所有这些都被作为“微粒 (particles)”。一些优选的沉淀方法包括加入一种与水混溶的溶剂,例如:一种醇,如:甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇。一种优选的基于醇类的沉淀方法包括将淀粉接枝共聚物浸在醇中,藉此使得该淀粉接枝共聚物沉淀成微粒,并在干燥后随之过滤到理想尺寸。该醇带走水和额外的盐类,并使该淀粉接枝共聚物颗粒化。

第二种优选的基于醇类的沉淀方法包括在淀粉接枝共聚物中混合足够的醇以形成一种均匀的(smooth)分散相。该均匀分散相接着被注入一个沉淀反应槽中,该沉淀反应槽包括一个当加入上述均匀的淀粉接枝共聚物分散相时,能够剧烈的混合上述醇的搅拌系统。一旦被混合,得到的醇和淀粉接枝共聚物微粒将(1)通过倾析或用醇洗涤被收集,或(2)被离心并收集,接着被干燥到约百分之一和约百分之二十之间的湿度水平。

第三种优选的基于醇类的沉淀方法包括用少量的醇润湿皂化或中和的淀粉接枝共聚物表面,并接着将该淀粉接枝共聚物切成较大的“大块”使其不再相互粘结。一旦该皂化或中和的淀粉接枝共聚物表面被用醇润湿,得到的材料触感光滑且不再有粘性。这种效果可以通过例如:使用一种每一份固体中有约一份至约两份的甲醇的成分比率来实现。一旦醇被加入,该皂化或中和的淀粉接枝共聚物将(1)被吸入经过一个内置切割器并形成直径小于一英寸的大块,或(2)用剪刀手工切割。得到的混合物接着

被加入一个槽或韦林搅拌器(Waring blender),其对于每磅淀粉接枝共聚物有约 1.5 加仑至约 2.0 加仑的额外的醇。在较大的槽中的醇能够通过一个 Cowles 溶解器或其他混合器实现高速搅拌。

第四种优选的基于醇类的沉淀方法包括在基于醇类的沉淀之前压片形成微粒尺寸。使用模具以形成具有不同形状和直径的带状物或棒状物,这能大大提高微粒-尺寸形成过程。这第四种方法使得对于最终微粒尺寸的控制被增强了。该淀粉接枝共聚物(中和的或非中和的)被施力通过一个具有不同直径(例如:约 1/16 英寸至超过 1/4 英寸)和不同形状(例如:圆形、星形、带形等)的孔的模具板。施力使淀粉接枝共聚物通过模具板的方法包括使用手工操作的活塞、螺旋进料、增力(auguring)、抽运,及其他通常已知的方法。得到的带状物或棒状物被置于沉淀反应槽中,并不需要再加入醇作为预先混合的试剂。带状物或棒状物可被处理以防止它们粘结在一起,通过例如:用醇润湿带状物或棒状物或用撒粉剂向它们撒粉(dusting),撒粉剂如:纤维素、粘土、淀粉、面粉或其他天然或合成的聚合物。可选择地,该带状物或棒状物可用醇轻微地喷洒以阻止它们粘结在一起。得到的带状物或棒状物在搅拌的醇中沉淀,从反应槽中移出,并干燥。

一种不包括加入醇的分离淀粉接枝共聚物的典型方法包括用加热筒干燥或经过空气干燥该淀粉接枝共聚物。得到的 SAP 产品微粒接着被处理形成一种具有适合预期的农业应用的尺寸和形状的最终 SAP 产品。因为第二种优选的形成具有生物活性的促生长添加剂的 SAP 产品的实现方法所形成的被中和的、交联的淀粉接枝共聚物是一相对纯的系统,其含有非常少量的额外的盐,分离由这种实现方法形成的 SAP 产品可以仅通过干燥该 SAP 产品而完成。相反,现有技术的淀粉接枝共聚物含有显著量的额外的盐和氨并因此必须用醇处理,常用甲醇。使用甲醇将显著的增加生产 SAP 产品的成本因为处理甲醇花费昂贵。

另一种不包括加入醇的分离淀粉接枝共聚物的典型方法包括通过一个加热的螺杆挤压该中和的、交联的淀粉接枝共聚物以形成 SAP 产品微粒。为了将微粒的再次结块最小化,这些微粒优选的用一种撒粉剂包衣,

这将降低它们粘结在一起的倾向。典型的撒粉剂包括纤维素、粘土、淀粉、面粉，以及其他能够阻止这些微粒粘结在一起的天然的或合成的聚合物。可选择地，这些微粒可用甲醇轻微的喷洒以阻止它们粘结在一起，和/或挤压可在高压下完成。

当该 SAP 产品以微粒形式使用时，该淀粉基的 SAP 产品的优选的微粒尺寸取决于特定的预期农业用途。用于农业应用的使得淀粉基 SAP 产品直接沉积在生长基质上的优选的微粒尺寸是小于 50 目，更具体的是在约 8 目和约 25 目之间。这一微粒尺寸是优选的，因为市售可得的颗粒撒药机要求该微粒尺寸。为通过目前的农业应用装置对该淀粉基的 SAP 微粒撒播或计量，一种 8 目至约 25 目的颗粒状的、淀粉基 SAP 产品具有每立方英尺约 25 磅 (lbs) 和每立方英尺 35 磅之间的密度，而具有每立方英尺 32 磅是最优选的。

其他农业应用，如种子包衣和浸根，将使用更细的微粒尺寸。对于种子包衣，理想的微粒尺寸是在约 75 目和约 200 目之间，更优选的为约 100 目。对于根包衣(root coating)，理想的微粒尺寸是在约 30 目和约 100 目之间，更优选的为约 50 目。此外，该淀粉基 SAP 产品的释放率也会受其微粒尺寸的影响。例如：初步的结果提示球状的微粒可以比同样表面积的颗粒产品更逐渐地(gradually)释放具生物活性的促生长添加剂的有效部分。

填充剂、吸收剂、载体及表面活性剂的存在都将影响具有生物活性的促生长添加剂的可加工性和效能，可被用于形成淀粉基的 SAP 产品。典型的载体包括高岭土(Kaolin clay)、漂白土(Fullers Earth)、硅藻土(diatomaceous earth)产品、非凝胶化的粒状淀粉、硅酸盐类，及它们的掺合物、混合物和衍生物。典型的，淀粉基 SAP 产品的溶胀性随着粘土比例的增加而降低。加入填充剂、吸收剂、载体及表面活性剂的加工时间点 (processing point) 可依据所得 SAP 产品期望的性状而变化。两种典型的加入填充剂、吸收剂、载体及表面活性剂的优选的时间点是(1)预混合淀粉及(2)在下游处理时分别加入。

包括一种具有生物活性的促生长添加剂的 SAP 产品可用于任何作物。一系列典型的作物如下：苜蓿、芦笋、大麦、豆类（包括利马豆类(lima

beans)、食荚菜豆类、四季豆类(green beans))、嫩茎花椰菜、芸苔、胡萝卜类、花椰菜、芹菜、芜菁、波斯菊(coreopsis)、棉花、黄瓜类、莳萝(dill)、绿披碱草属(elymus glaucus)、野玉米(field corn)(包括甜玉米)、细羊茅草、大蒜、草地早熟禾、小扁豆、莴苣(包括生菜(mesclin)、结球莴苣、叶用莴苣、直立莴苣和卷心菜)、燕麦类、洋葱类、甜瓜类(包括西瓜、罗马甜瓜、蜜瓜)、蘑菇、荷兰芹、豌豆(干)、胡椒类(peppers)(包括柿子椒类(bell peppers))、土豆类、南瓜类、萝卜类、黑麦草、草皮、高粱、大豆类、菠菜、南瓜、甜菜类、向日葵类、唐莴苣(Swiss chard)、高羊茅、烟草、番茄类、芜菁类、小麦、白三叶草、野黑麦及百日草属植物。

向作物、根、种子或幼苗施用 SAP 产品可通过本领域技术人员已知的任何方法进行,包括但不限于:将作物、根、种子或幼苗浸在 SAP 产品微粒、一种稀浆状的 SAP 产品微粒或一种含有 SAP 产品微粒的糊状物中;将松土(dirt)、土壤、肥料或其他生长基质与 SAP 产品微粒混合并随后在该生长基质/SAP 产品混合物中种植作物、根、种子或幼苗;以及形成一种被直接用于生长基质的稀浆状 SAP 产品。

使用该包含具有生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品以促进作物、种子、幼苗或根的生长的优选的典型方法包括(1)将该包含具有生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品(或一种含有该 SAP 产品的稀浆、垫层(mat)或肥料)直接置于靠近作物、种子、幼苗或根的生长基质上,及(2)向作物、种子、幼苗或根应用该淀粉基的 SAP 产品(或一种含有该 SAP 产品的稀浆或肥料),并接着在生长基质上种植作物、根、种子或幼苗。配制一种用于浸根的稀浆的典型方法包括将约 3 盎司至约 6 盎司的 SAP 产品与约 5 加仑的水混合,形成一种用于生长基质和/或作物、根、种子或幼苗的稀浆。制备一种含有 SAP 产品的种子包衣的典型方法包括用一种溶剂,优选的是水,来混合一种粘合剂与该 SAP 产品,以形成一种用于种子的稀浆。可选择地,干的 SAP 产品可以与一种粘合剂或增粘剂混合,例如:一种矿石(mineral)、石膏或粘土,以形成一种将粘在种子上的混合物。这些方法也可用于制备一种用于任一作物、根、种子或幼苗的包衣。

本发明的发明人认识到, 该淀粉基 SAP 产品的包容效率(entrapment efficiency)、溶胀性、释放率和效能会在不同程度上受到使用材料的类型、实施的加工条件以及离位(ex-situ)下游加工的程度和类型的影响。因为所选的组合物和加工条件是为了将产品性能和加工效率最大化, 优选的加工参数, 例如: 温度、各种固体的浓度、淀粉的浓度、促生长添加剂的浓度、添加剂的类型、添加剂的数量、加入的程度(levels)、加入过程及加入的时机将变化很大。因此, 下述的实施例仅在于进一步说明本发明而非意在限制本发明的范围。

实施例 1: 向 SAP 微粒喷洒使用 Asset™ 农药

将蒸馏水(1,400ml)置于一个 3 升的树脂壶(resin kettle)中, 并用搅拌器持续搅拌。向该壶中缓慢加入淀粉面粉或粗磨粉(110g), 并将得到的混合物搅拌约 5 分钟。在加热时, 将慢速的氮气流通入混合物中, 直至该混合物被加热至温度约 95°C。当达到此温度, 混合物被保持在此温度搅拌约 45 分钟以确定淀粉已凝胶化。接着移开加热罩, 并将树脂壶置于一个冷水浴槽中。混合物在氮气氛下持续搅拌直至温度降至 25°C。加入丙烯腈(115g)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(23g)。得到的混合物在氮气氛中持续搅拌约 10 分钟。该混合物在冷却的同时, 向其中加入含有溶解了硝酸铈铵(5.5g)的 0.1M 的硝酸溶液(50ml)的催化溶液。当树脂壶置于冷水槽中约 60 分钟期间, 该混合物在氮气氛中持续搅拌。该混合物的温度在 60 分钟末约为 40°C。在搅拌和加热期间, 向该混合物中加入含有溶解了片状氢氧化钾(90g)的水(200g)溶液。搅拌并加热混合物, 直至温度达到 95°C, 之后, 混合物继续搅拌 60 分钟。接着用 10% 的盐酸溶液中和该混合物至 pH 为 7.5。然后将得到的面团状物冷却至温度约 40°C。用上述的一种沉淀方法将该粘稠的面团状物在甲醇中沉淀以生成 SAP 微粒。

得到的 SAP 微粒被用一种肥料分析测试(Fertilizer Analysis Test)分析其中各种生物活性组分的存在度。其结果被复制在表 I 中, 以使读者将该 SAP 产品与本发明的淀粉基 SAP 产品比较。

表 I. 不含添加剂的 SAP 产品的肥料分析

<u>养分</u>	<u>%利用度</u>
氮	3.04
氨	< 0.01
磷	< 0.10
P ₂ O ₅	N/A
钾	17.66
K ₂ O	21.28
钙	< 0.01
镁	< 0.01
钠	0.08
硼	< 20.0
铁	39.96
锰	< 10.0
铜	< 10.0
锌	< 10.0
磷酸二氢铵	N/A

试验 A: 以 3 品脱(pints)/英亩的浓度应用 AssetTM 农药

使用一种标准的、市售易得的园艺喷雾器，将约 3 品脱的 AssetTM 农药喷洒在 10 磅(ibs.)的用上所述方法制成并具有筛目尺寸在约 10 和约 20 之间的 SAP 产品上。当应用 AssetTM 农药期间，搅拌 SAP 微粒以确保具有生物活性的促生长添加剂充分涂敷在该 SAP 微粒上。AssetTM 农药具有一种浅绿色(slight green tint)，因此向 SAP 微粒应用该 AssetTM 农药导致其具有浅绿色。得到的淀粉基的 SAP 微粒被用肥料分析测试(Fertilizer Analysis Test)分析其中各种生物活性组分的存在度。结果被复制在表 II 中。

表 II. 试验 A 中制成的 SAP 产品的肥料分析

<u>养分</u>	<u>%利用度</u>
氮	3.85
氨	0.13
磷	2.61
P ₂ O ₅	5.97
钾	16.06
K ₂ O	19.35
钙	< 0.01
镁	< 0.01
钠	0.13
硼	74.08
铁	288.93
锰	165.65
铜	151.97
锌	160.67
磷酸二氢铵	1.07

试验 B: 以 8 品脱/英亩的浓度应用 AssetTM 农药

使用一种标准的、市售易得的园艺喷雾器，将约 8 品脱的 AssetTM 农药喷洒在 10 磅(ibs)的用上所述方法制成并具有筛目尺寸在约 10 和约 20 之间的 SAP 产品上。当应用 AssetTM 农药期间，搅拌 SAP 微粒以确保具有生物活性的促生长添加剂充分涂敷在该 SAP 微粒上。AssetTM 农药具有一种浅绿色(slight green tint)，因此向 SAP 微粒应用该 AssetTM 农药导致其具有浅绿色。得到的淀粉基的 SAP 微粒被用肥料分析测试(Fertilizer Analysis Test)分析其中各种生物活性组分的存在度。结果被复制在表 III 中。

表 III. 试验 B 中制成的 SAP 产品的肥料分析

<u>养分</u>	<u>%利用度</u>
氮	4.76
氨	0.62
磷	5.90
P ₂ O ₅	13.51
钾	15.07
K ₂ O	18.16
钙	< 0.01
镁	< 0.01
钠	0.20
硼	166.17
铁	629.38
锰	373.84
铜	340.36
锌	353.38
磷酸二氢铵	5.09

实施例 2: 向 SAP 微粒应用 Asset™ 农药的稀浆

根据实施例 1 中所述方法制得筛目尺寸在约 20 和约 40 之间的 SAP 微粒。将约 25g 的 SAP 微粒与 1 升 Asset™ 农药的含水稀浆混合。搅拌得到的浅绿色稀浆状物，以确保 Asset™ 农药被均匀的遍布在稀浆各处。该稀浆被用肥料分析测试(Fertilizer Analysis Test)分析其中各种生物活性组分的存在度。结果被复制在表 IV 中。

表 IV. 实施例 2 的 SAP 产品的肥料分析

<u>养分</u>	<u>%利用度</u>
氮	5.66
氨	2.47

磷	7.96
P ₂ O ₅	18.24
钾	3.94
K ₂ O	4.74
钙	< 0.01
镁	< 0.01
钠	0.18
硼	219.79
铁	847.58
锰	673.47
铜	452.49
锌	462.74
磷酸二氢铵	20.28

实施例 3: 向 SAP 微粒喷洒使用 Miracle-Gro™ 农药

根据实施例 1 中所述方法制得筛目尺寸在约 10 和约 20 之间的 SAP 微粒。使用一种标准的、市售易得的园艺喷雾器, 将约 6 品脱至约 8 品脱的 Miracle-Gro™ 农药喷洒至约 1 磅的 SAP 产品上。搅拌得到的淀粉基 SAP 产品微粒, 以确保 Miracle-Gro™ 农药均匀分布。在被喷洒后, 该 SAP 微粒为浅绿色。

实施例 4: 含有 Miracle-Gro™ 农药的 SAP 面团状物

将蒸馏水(1,400ml)置于一个 3 升的树脂壶(resin kettle)中, 并用搅拌器持续搅拌。向该壶中缓慢加入淀粉面粉或粗磨粉(110g), 并将得到的混合物搅拌约 5 分钟。在加热时, 将慢速的氮气流通入混合物中, 直至该混合物被加热至温度约 95°C。混合物被保持在此温度搅拌约 45 分钟以确定淀粉已凝胶化。接着移开加热罩, 并将树脂壶置于一个冷水浴中。混合物在氮气气氛下持续搅拌直至温度降至 25°C。加入丙烯腈(115g)和 2-丙烯酰胺-2-

甲基丙磺酸(23g)。得到的混合物在氮气气氛中持续搅拌约 10 分钟。该混合物在冷却的同时,向其中加入含有溶解了硝酸铈铵(5.5g)的 0.1M 的硝酸溶液(50ml)的催化溶液。当树脂壶置于冷水槽中约 60 分钟期间,该混合物在氮气气氛中持续搅拌。该混合物的温度在 60 分钟末约为 40°C。在搅拌和加热期间,向该混合物中加入含有溶解了片状氢氧化钾(90g)的水(200g)溶液。搅拌并加热混合物,直至温度达到 95°C,之后,混合物继续搅拌 60 分钟。接着用 10%的盐酸溶液中和该混合物至 pH 为 7.5。然后将得到的面团状物冷却至温度约 40°C。将约 12 品脱的液态 Miracle-Gro™ 农药加入约 1 磅的面团状物中。得到的浅绿色面团状物被搅拌约 30 分钟以确保均匀混合 Miracle-Gro™ 农药和 SAP 面团状物。得到的面团状物被挤压成颗粒。在一种实施中,使用制意大利面食机(pasta maker)来挤压棒状颗粒。在挤压之后,干燥该颗粒。因为棒状颗粒有粘性,因此它们被撒上足够的粘土、淀粉、面粉、纤维素或硅藻土(celite)以去除粘性。在一种实施中,棒状颗粒被碾磨成具有理想粒度的微粒。可选择地,精细的微粒可以形成具有理想尺寸的小球(pellets)。该造球工艺对于本领域技术人员来说是熟知的。

实施例 5: 含有磷酸铵的 SAP 面团状物

将蒸馏水(1,400ml)置于一个 3 升的树脂壶(resin kettle)中,并用搅拌器持续搅拌。向该壶中缓慢加入淀粉面粉或粗磨粉(110g),并将得到的混合物搅拌约 5 分钟。在加热时,将慢速的氮气流通入混合物中,直至该混合物被加热至温度约 95°C。混合物被保持在此温度搅拌约 45 分钟以确定淀粉已凝胶化。接着移开加热罩,并将树脂壶置于一个冷水浴中。混合物在氮气气氛下持续搅拌直至温度降至 25°C。加入丙烯腈(115g)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(23g)。得到的混合物在氮气气氛中持续搅拌约 10 分钟。该混合物在冷却的同时,向其中加入含有溶解了硝酸铈铵(5.5g)的 0.1M 的硝酸溶液(50ml)的催化溶液。当树脂壶置于冷水槽中约 60 分钟期间,该混合物在氮气气氛中持续搅拌。该混合物的温度在 60 分钟末约为 40°C。在搅拌和加热期间,向该混合物中加入含有溶解了片状氢氧化钾(90g)的水(200g)

溶液。搅拌并加热混合物，直至温度达到 95°C，之后，混合物继续搅拌 60 分钟。接着用 10% 的盐酸溶液中和该混合物至 pH 为 7.5。然后将得到的面团状物冷却至温度约 40°C。将约 36.5g 的磷酸铵直接加入约 1 磅的面团状物中。得到的面团状物被搅拌约 30 分钟以确保均匀混合磷酸铵和 SAP 面团状物。得到的面团状物被挤压成颗粒。在一种实施中，使用制意大利面食机(pasta maker)来挤压棒状颗粒。在挤压之后，干燥该颗粒。因为棒状颗粒有粘性，因此它们被撒上足够的粘土、淀粉、面粉、纤维素或硅藻土(celite)以去除粘性。在一种实施中，棒状颗粒被碾磨成具有理想粒度的微粒。可选择地，精细的微粒可以形成具有理想尺寸的小球(pellets)。该造球工艺对于本领域技术人员来说是熟知的。

一般而言，最优水平的包容具有生物活性的促生长添加剂存在于当淀粉通过机械能与热能的混合而被高度凝胶化时，因为高度凝胶化的淀粉将比部分凝胶化的淀粉经历更大程度的氢键，从而导致更逐渐(gradual)的释放率。相反，较低的加工温度可被用于提高粒状的、淀粉基的 SAP 产品的释放率。

含有具生物活性的促生长添加剂的粒状、淀粉基 SAP 产品带来的一个好处是其擅长携带养分至幼苗、根、种子及作物。此外，与现有技术使用的未被包容入淀粉基质的农药相比，淀粉控释基质减少了在渗漏(leaching)、地下水污染、毒性、气味、挥发性及分解方面的问题。在美国，淀粉类(尤其是玉米淀粉)的充分的利用度、低成本及其物理性质使得含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品的生产相对低廉。

含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品带来的另一个好处是它提供了一种控释技术，其用于延长具生物活性的促生长添加剂向生长环境释放其有效成分的时间阶段。控释的两个目的在于(1)改善效能与(2)减少应用具生物活性的促生长添加剂对环境的负面影响(negative environmental consequences)。

形成含有具生物活性的促生长添加剂的淀粉基 SAP 产品的方法，其第二种优选的实施的一个优点是免去了皂化步骤。皂化有许多缺点。首先，皂化需要昂贵的机器并产生腐蚀性的、转移和处理起来都花费昂贵的氨

水。第二，在皂化期间加入的氢氧化钾(KOH)使得皂化的淀粉接枝共聚混合物呈碱性，并且，必须向该混合物中加入酸，例如：盐酸、硝酸、硫酸或磷酸，用于中和该淀粉接枝共聚混合物的 pH 值。如果必须加入的酸的量是显著的，那么该 SAP 的吸收性就降低了。第三，处理皂化的废溶液花费昂贵，因为它们含有钾盐和铵盐以及其他额外的盐类。第四，丙烯腈使用起来危险，且处理起来花费昂贵。

在一个优选的实施方案中，具生物活性的促生长添加剂的有效部分被通过作物、根或幼苗的毛细作用从淀粉基质中吸入。在另一个优选的实施方案中，当具生物活性的促生长添加剂的有效部分从淀粉基质扩散的同时被种子利用。发生扩散的一个方式如下：含有具生物活性的促生长添加剂的 SAP 产品微粒吸入水，溶胀，并因此使得被包容入淀粉基质的具生物活性的促生长添加剂的有效部分从微粒中缓慢扩散出来。温度和微生物活性会影响释放率，包括扩散率。

只要不背离本发明基本原则，可对上述实施方案的细节作许多改动，这对本领域的技术人员来说是显而易见的。因此，本发明的保护范围应当只通过下述权利要求来确定。