



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108271775 B

(45) 授权公告日 2020.12.11

(21) 申请号 201810250407.8 *A01N 37/02* (2006.01)

(22) 申请日 2018.03.23 *A01N 31/02* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 *A01N 53/08* (2006.01)  
 申请公布号 CN 108271775 A *A01N 51/00* (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.07.13 *A01P 1/00* (2006.01)

(73) 专利权人 南京新安中绿生物科技有限公司 *A01P 3/00* (2006.01)  
 地址 210000 江苏省南京市钟灵街50号-1, *A01P 17/00* (2006.01)  
 紫金大厦1601室 审查员 孙啸震

(72) 发明人 陈超 高爱华 姜全 张帆  
 郭晓军 塞斯文 齐玉洁 刘思璐

(74) 专利代理机构 北京市京大律师事务所  
 11321  
 代理人 李洪群

(51) Int. Cl.  
*A01N 25/10* (2006.01)

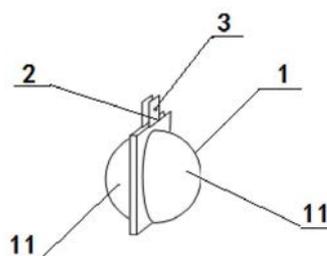
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

挥发性亲水化合物的控制释放系统及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种挥发性亲水化合物的控制释放系统,由热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成,可以制成各种形状。挥发性亲水化合物可以通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜材料在容器封闭的情况下释放,解决了现有容器不能封闭的弱点;解决了这类化合物直接使用不能防水的弱点,延长了这类化合物释放的时间,扩大了该类化合物使用的地点,节约成本的同时减轻了使用过程中需要二次灌装或稀释的弊端,节省了使用时劳动力成本。



1. 一种挥发性亲水化合物的控制释放系统,由热塑性聚氨酯弹性体材料薄膜制成,所述热塑性聚氨酯弹性体薄膜的外表面覆盖带孔的聚合物膜,所述热塑性聚氨酯弹性体薄膜的厚度范围为 $25\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ ;所述热塑性聚氨酯弹性体为聚酯型,生产原料有4-4'—二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-丁二醇、己二酸,三种原料的重量比分别为(3-5):(3-4):(2-3);所述热塑性聚氨酯弹性体的密度为 $1.00-1.40\text{g}/\text{cm}^3$ ,硬度为ShoreA35-ShoreD75;所述挥发性亲水化合物的控制释放系统表面喷布触杀农药,或者直接将触杀农药与挥发性亲水化合物混合后装入控制释放系统内,所述触杀农药选自下述中的一种或几种:溴氰菊酯,氟氯氰菊酯,氯菊酯,吡虫啉, $\alpha$ -氯氰菊酯, $\beta$ -氯氰菊酯,氯氟氰菊酯, $\lambda$ -氯氟氰菊酯,联苯菊酯。

2. 根据权利要求1所述挥发性亲水化合物的控制释放系统,其特征在于其可以放入有孔袋子或其他有孔的容器中。

3. 根据权利要求1所述挥发性亲水化合物的控制释放系统,其特征在于包括主体(1),所述主体(1)具有封闭式空腔,所述空腔用于承放害虫引诱剂,所述主体(1)具有突起部(11),所述突起部(11)的表面积为 $18\text{cm}^2\sim 800\text{cm}^2$ ,所述封闭式空腔的容积为 $1\text{ml}\sim 250\text{ml}$ 。

4. 根据权利要求3所述挥发性亲水化合物的控制释放系统,其特征在于还包括边部(2)和挂孔(3),所述挂孔(3)设置在所述边部(2)上,用于挂置所述挥发性亲水化合物的控制释放系统。

5. 根据权利要求1所述挥发性亲水化合物的控制释放系统在抗菌剂释放中的应用;所述抗菌剂选自下述中的一种或多种或它们的水溶液的一种或多种:甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,仲丁醇或异丁醇。

6. 根据权利要求1所述挥发性亲水化合物的控制释放系统在昆虫诱剂释放中的应用,所述昆虫诱剂选自氨、胺或者其盐。

## 挥发性亲水化合物的控制释放系统及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于农业领域,具体地说,涉及一种挥发性亲水化合物的控制释放系统及应用。

### 背景技术

[0002] 疏水化合物可以容易地从基于聚乙烯(PE)和增塑聚氯乙烯(PVC)的控制释放系统释放;然而,PE和PVC却不易释放出水或亲水性的化学物质;对于这种化学制品,释放时需要完全不同的聚合物。

[0003] 抗菌剂和昆虫诱剂为挥发性亲水化合物,分别如下:

[0004] (1) 抗菌剂:

[0005] 已知短链脂族醇和酸具有很强的生物活性;乙酸和丙酸具有抗真菌和抗菌活性,长期以来一直用作食品的防腐剂。

[0006] 丁酸是奶酪中天然的抗菌防腐剂,同样,乙醇和异丙醇是众所周知的抗微生物剂,乙醇被广泛用作食品防腐剂。

[0007] 乙醇和异丙醇均用于洗手液的生产,且都是水溶性和挥发性的。

[0008] 氨和脂族胺具有抗菌活性,并且在水溶液中长期以来被用作防腐剂和清洁剂,这些化合物是水溶性和挥发性的。

[0009] (2) 昆虫诱剂

[0010] 近年来,对于影响昆虫行为的化合物进行了大量研究,乙酸和乙醇是发酵的产物,而昆虫,例如蝇类则会被这些气味吸引。

[0011] 丁酸(与其他化合物组合)作为家蝇和萤火虫的引诱剂是有活性的。异戊醇是许多蛾类和囊泡蜂的引诱剂,微溶于水,但如果与乙醇或乙酸组合使用,则可能会显著增加水溶性。

[0012] 有些已知的氨和脂族胺是蝇类的引诱剂,例如实蝇和地中海实蝇物种。这些实蝇是被鸟粪中释放的细菌挥发物所吸引,氨和脂肪胺是从鸟粪中释放的细菌挥发物。

[0013] 许多上述化合物,特别是丙酸(其纯净物具有腐蚀性),氨和胺(其纯净物为刺激性气体)必须作为盐或水溶液混合以使其易于使用和安全使用。

[0014] 乙酸铵是无菌的,乙酸铵吸收空气中的水蒸气,释放出氨和乙酸蒸气。碳酸铵释放出氨和二氧化碳。这些化合物也可以以水溶液的形式安全和方便地使用。

[0015] 为了便于处理,无论以盐或水溶液的形式使用,这些化合物最好封闭在半透膜中,允许挥发物的释放同时防止溢出和暴露于令人反感的化学物质。当昆虫引诱剂与杀虫剂结合时,这更为重要。

[0016] 一般情况下,上述类别化合物用于控制农产品在贮藏中的真菌腐蚀和用于吸引或驱逐农作物的害虫时都是通过开放式的容器来吸引昆虫,存在以下缺点:

[0017] 现有释放容器不能封闭;释放速率过快,持效期短,且容易造成浪费;使用时不能防水,使用的地点受到限制;使用过程中需要二次灌装或稀释,增加劳动力成本;使用时不

小心容易溅出来,危害人体健康。

[0018] 因此有必要找到一种可以让上述类别化合物缓慢释放的材料,便于将杀菌剂或昆虫诱剂封闭于密闭容器中,同时又可以正常的发挥杀菌剂或昆虫诱剂的作用。

[0019] 热塑性聚氨酯弹性体,是一种新兴的塑料品种,其与另一种常见的塑料品种聚氨酯具有本质的区别。热塑性聚氨酯弹性体是一种基于二异氰酸酯和二醇组合的新型聚合物,有着很宽的硬度范围,可以通过调整这些单体的比例来调节该聚合物的密度。其性质介于橡胶和塑料,再加上有着良好的可加工性、耐寒性、可再生利用,被广泛应用汽车部件、工业管材、鞋材、电缆电线等相关行业。聚氨酯甲酸酯,简称为聚氨酯,是由二异氰酸酯或多异氰酸酯与带有2个以上羟基的化合物反应生成的高分子化合物,可通过调整成分配比,来获取不同的密度、弹性、刚性等物理性能,被广泛应用于鞋材、建筑保温材料、缆绳化纤、发泡填充剂、人工合成皮革等等。从化学成分上来讲,热塑性聚氨酯弹性体和聚氨酯使用同一种材料制成,但在制成过程中,所选用的配方是不同的,使这两种胶料被赋予不同的功能特性。同时因制作配方的变化,使这两种材料都能获得不同的物理特性。

[0020] 热塑性聚氨酯弹性体有聚酯型和聚醚型两类,通常原料为白色无规则球状或柱状颗粒,通常密度为1.1到1.25之间,通常聚醚型相对密度比聚酯型小。聚醚型玻璃化温度为100.6-106.1℃,聚酯型玻璃化温度108.9-122.8℃。聚醚型和聚酯型的脆性温度低于-62℃,聚醚型耐低温性优于聚酯型。通常在潮湿环境下,聚醚型水解稳定性远超过聚酯型。但聚醚型的价格远高于聚酯型。

[0021] 基于热塑性聚氨酯弹性体是可降解的,因此它具有渗透水蒸气的特性。热塑性聚氨酯弹性体目前已被广泛应用于汽车部件、工业管材、鞋材、电缆电线等相关行业,但关于热塑性聚氨酯弹性体控制释放低分子量的挥发性亲水性化合物以及从盐或从水溶液中不会被稀释的渗透性都没有什么记录,此外,也没有关于热塑性聚氨酯弹性体从水性或水/乙醇溶液中释放较高分子量的化合物如杀虫剂的特性的研究。

## 发明内容

[0022] 本发明的目的之一在于提供一种挥发性亲水化合物的控制释放系统,用于释放挥发性亲水化合物,用于控制农产品在贮藏中的细菌或真菌腐蚀和用于吸引或驱避农作物的害虫。

[0023] 本发明的目的之二在于提供上述控制释放系统在农产品贮藏和吸引或驱避农作物害虫方面的应用。

[0024] 某些挥发性亲水化合物可用于控制农产品在贮藏中的细菌或真菌腐蚀和用于吸引或驱避农作物的害虫,申请人经试验发现由热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成的小袋或封闭容器可以使许多这些化合物渗透,该膜可以在厚度和密度方面进行修改以控制化合物的释放速率。此外,可以通过用穿孔的不可渗透的聚合物覆盖热塑性聚氨酯弹性体薄膜来改变释放速率。用热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成的小袋或封闭容器可以用易挥发这些亲水化合物的渗透纸或纺粘聚合物材料的叠层来加固,以增加小袋的处理和使用的便利性,而不会影响释放速率,这种覆盖物可提供使用杀虫剂处理的吸收表面,还可以将水或醇溶性杀虫剂溶解在热塑性聚氨酯弹性体薄膜小袋或封闭容器的液体内容物中,并通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜渗透进行释放。

[0025] 本发明技术方案如下：

[0026] 一种挥发性亲水化合物的控制释放系统，由热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成，可以制成各种形状的袋子或封闭容器。

[0027] 所述热塑性聚氨酯弹性体薄膜的外表面可以覆盖带孔的聚合物膜，来控制挥发物的释放速率，聚合物膜优选PET、PP、PE、PVC膜等。

[0028] 所述热塑性聚氨酯弹性体薄膜的厚度范围为25 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ ，薄膜太薄，容易破裂，并且释放速率过快，达不到缓释的效果，薄膜太厚，释放速率太慢，起不到要求的效果，不易控制农产品在贮藏中的细菌或真菌腐蚀或者吸引或驱避农作物的害虫。

[0029] 其中所述热塑性聚氨酯弹性体是一种(AB) $_n$ 型嵌段线性聚合物，A为高分子量(1000-6000)的聚酯或聚醚，B为含2-12直链碳原子的二醇，AB链段间化学结构是二异氰酸酯。

[0030] 本发明所述热塑性聚氨酯弹性体优选聚酯型，聚酯型的热塑性聚氨酯弹性体生产原料主要有4-4' 一二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)、己二酸(AA)，其中MDI、AA和BDO的重量比为(3-5):(3-4):(2-3)，所述热塑性聚氨酯弹性体的密度为1.00-1.40g/cm<sup>3</sup>，硬度范围：ShoreA35-ShoreD75。

[0031] 优选地，所述挥发性亲水化合物的控制释放系统包括主体，所述主体具有封闭式空腔，所述空腔用于承放害虫引诱剂，所述主体具有突起部，所述突起部的表面积为18cm<sup>2</sup>~800cm<sup>2</sup>，所述封闭式空腔的容积为1ml~250ml。

[0032] 优选地，还包括边部和挂孔，所述挂孔设置在所述边部上，用于挂置所述挥发性亲水化合物的控制释放系统；所述突起部为圆筒状、拉长的半球状、球状中的任一种或几种。

[0033] 所述挥发性亲水化合物的控制释放系统在抗菌剂释放中的应用，包括但不限于甲酸，乙酸，丙酸，丁酸，甲醇，乙醇，丙醇，异丙醇，仲丁醇和异丁醇及其组合的短链脂肪酸和醇的控制释放，还包括这些化合物的水溶液。

[0034] 所述挥发性亲水化合物的控制释放系统在昆虫诱剂释放中的应用，包括但不限于氨或者胺类化合物的组合和水溶液、包括但不限于氨或胺以及这些化合物的盐的组合，这些化合物从这些化合物的盐释放出来，优选乙酸铵，碳酸铵盐。

[0035] 所述热塑性聚氨酯弹性体薄膜所制成的挥发性亲水化合物的控制释放系统可以放入有孔袋子或其他有孔的容器中。

[0036] 所述挥发性亲水化合物的控制释放系统其表面可以喷布触杀农药，所述触杀农药包括但不限于溴氰菊酯，氟氯氰菊酯，苄氯菊酯，吡虫啉， $\alpha$ -氯氰菊酯， $\beta$ -氯氰菊酯，氯氟氰菊酯， $\lambda$ -氯氟氰菊酯，联苯菊酯。

[0037] 本发明有益效果如下：

[0038] 1) 采用本发明的控制释放系统，可以用于释放挥发性亲水性化合物，可用于控制农产品在贮藏中的细菌或真菌腐蚀和用于吸引或驱避农作物的害虫。

[0039] 2) 本发明实现了挥发性亲水化合物可以通过热塑性聚氨酯弹性体材料在容器封闭的情况下释放，解决了现有容器不能封闭的弱点；解决了这类化合物直接使用不能防水的弱点，延长了这类化合物释放的时间；扩大了该类化合物使用的地点；节约成本的同时减轻了使用过程中需要二次灌装或稀释的弊端，节省了使用时劳动力成本，减少了因为使用时不小心溅出来可能导致的麻烦。

## 附图说明

- [0040] 在附图中：  
 [0041] 图1是实施例15所用挥发性亲水化合物控制释放系统的立体示意图；  
 [0042] 图2是实施例16所述挥发性亲水化合物控制释放系统的立体示意图；  
 [0043] 图3A是实施例17所述挥发性亲水化合物控制释放系统立体示意图；  
 [0044] 图3B是示出图3A中的挥发性亲水化合物控制释放系统的侧视图，以显示出底部；  
 [0045] 附图标记：  
 [0046] 1. 主体；2. 边部；3. 挂孔；4. 底部  
 [0047] 11. 突起部

## 具体实施方式

- [0048] 以下的实施例仅为说明本发明的实施方案，而不限制本发明的范围。  
 [0049] 实施例1：比较不同材质的袋子的释放速率  
 [0050] 将水、10%丙醇、10%丙酸和10%氨水分别装入5cm×10cm(包括封边)表1所示材质的袋中。  
 [0051] 表1

材质	壁厚(μm)
热塑性聚氨酯弹性体BASF B80 A11	100
HDPE	80
LDPE	80
PET	50

- [0053] 每个小袋分别装入6g水、10%丙醇、10%丙酸和10%氨水，然后热封边，每个处理重复4次，将做好的小袋子悬挂于干燥的室内线框上，168小时之后测量每个袋子的释放速率，试验结果见表2

- [0054] 表2不同材质小袋中水、10%丙醇、10%丙酸和10%氨水的平均释放速率

材质	测试材料	168小时的平均释放速率(mg)	每24小时的平均释放速率(mg)
热塑性聚氨酯弹性体 BASF B80 A11	水	1625	232
	10%丙醇	2312	121
	10%丙酸	2240	111
	10%氨水	2608	164
[0055] HDPE	水	2.2	0.31
	10%丙醇	4.3	0.33
	10%丙酸	3.1	0.16
	10%氨水	6.9	0.70
LDPE	水	3.1	0.44
	10%丙醇	4.2	0.20
	10%丙酸	4.4	0.23
	10%氨水	9.1	0.90
PET	水	0.9	0.13

[0056]	10%丙醇	1.2	0.06
	10%丙酸	2.1	0.18
	10%氨水	3.3	0.36

[0057] 热塑性聚氨酯弹性体材质对于水以及其它亲水溶液释放速率高,而HDPE、LDPE和PET材质对水以及亲水溶液的释放速率在一个非常低的水平,这样低的释放速率在实际应用中是没有意义的。氨水的释放速率要高于其它除水以外的溶液。

[0058] 实施例2:在厚度(合理)范围内,从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释放出水分

[0059] 了解通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜的水的释放速率特性是重要的,从而了解可溶解在水中的一系列亲水性化合物的释放速率特性。

[0060] 由厚度为70,80,120,140和200 $\mu\text{m}$ 的热塑性聚氨酯弹性体薄膜(BASF Elastollan B80A11)制成小袋尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。释放表面积约为64cm<sup>2</sup>。

[0061] 将9ml的水装入小袋中,然后将其加热密封,将小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时测量一次。

[0062] 结果见表3:

[0063] 表3不同壁厚的热塑性聚氨酯弹性体小袋中水的平均释放速率(mg/24小时)

热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚( $\mu\text{m}$ )	第一天	第二天	第三天
70	315	289	293
80	303	226	256
120	251	198	210
140	211	155	186
200	199	109	124

[0065] 这项研究证实了热塑性聚氨酯弹性体可以渗透水蒸气,壁厚影响水的释放速度。尽管这项研究没有提出任何新颖性,但当与其他低分子量挥发性亲水性化合物的研究相结合时,这个结果就有重要意义。

[0066] 实施例3:在厚度(合理)范围内,从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释出丙醇

[0067] 从厚度为70,80,120,140和200 $\mu\text{m}$ 的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成小袋尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。

[0068] 将6g丙醇装入小袋中,然后将其加热密封。将小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时测量一次。

[0069] 结果见表4,单位为mg/24小时:

[0070] 表4不同壁厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋中丙醇的平均释放速率

	热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚 ( $\mu\text{m}$ )	第一天	第二天	第三天
[0071]	70	3049	868	555
	80	2828	956	625
	120	2740	1045	631
	140	2287	900	626
	200	2005	821	799

[0072] 本研究表明,热塑性聚氨酯弹性体薄膜对丙醇具有高度透性。当小袋内溶液即将蒸干时,释放速率会变得较为混乱。这一结果提示我们高释放速率的溶液需要加入改性剂以降低释放速率。与水一样,壁厚对释放速率有影响。

[0073] 实施例4:在厚度(合理)范围内,从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释出丙酸

[0074] 从厚度为70,80,140和200 $\mu\text{m}$ 的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成小袋尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。

[0075] 将6g丙酸装入小袋中,然后将其加热密封。将小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,并使用分析天平(精确度0.1mg),每隔24小时称重一次。

[0076] 结果见表5:

[0077] 表5不同壁厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜下丙酸的平均释放速率

	热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚 ( $\mu\text{m}$ )	mg/24 小时
[0078]	70	5996
	80	5178
	140	4631
	200	4329

[0079] 这项研究表明,尽管热塑性聚氨酯弹性体薄膜保持其完整性,但它对丙酸是高度可渗透的。释放速度非常快,以至于实验在1天后终止。由于丙酸处理起来较危险,可以得出结论,丙酸只能在实际意义上,从盐(乙酸铵)或水溶液中释放出来。二者都会减慢释放速度。

[0080] 实施例5:从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释放10%丙酸

[0081] 用140 $\mu\text{m}$ 厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成小袋尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。

[0082] 将6g10%丙酸溶液装入小袋中,然后将其加热密封。将小袋(每次处理重复4次)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每隔24小时称重一次。

[0083] 结果见表6:

[0084] 表6热塑性聚氨酯弹性体薄膜小袋中的10%丙酸溶液在水中的平均释放速率

	热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚 (140 $\mu\text{m}$ )	10%丙酸溶液每 24 小时的释放量 (mg)	每 24 小时丙酸释放量 (mg)
[0085]	第一天	195	40
	第二天	239	53
	第三天	221	49
	第四天	229	51

[0086] 较慢的释放速率主要原因是水以较慢速率释放。以水单独从140 $\mu\text{m}$ 小袋中的释放量减去10%丙酸溶液的释放量来估计丙酸的释放量。水溶液中的丙酸可以较为便捷地从热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋释放。

[0087] 实施例6:从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释放10%的丙醇

[0088] 将140 $\mu\text{m}$ 厚的热塑性聚氨酯弹性体制成小袋,尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。

[0089] 将6g的10%丙醇溶液装入袋中,然后加热密封。小袋(每次处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时测量一次。

[0090] 结果见表7:

[0091] 表7通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋测量10%丙醇溶液的平均释放率

	热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚(140 $\mu\text{m}$ )	10%丙醇溶液释放率每 24 小时剂量 (mg)	每 24 小时释放丙醇值 (mg)
[0092]	第一天	210	24
	第二天	205	22
	第三天	219	27
	第四天	220	27

[0093] 水是导致释放速率较慢的主要原因。丙醇释放值的测量是采取10%的丙醇溶液释放速率减去水通过140 $\mu\text{m}$ 的释放速率而得到的。在水中溶解的丙醇可以很方便地利用热塑性聚氨酯弹性体薄膜来控制其释放速率。

[0094] 实施例7:从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释放10%氨水

[0095] 将140 $\mu\text{m}$ 厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成小袋,尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。

[0096] 将6g的10%氨水装入袋中,然后加热密封。小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时测量一次。

[0097] 结果见表8:

[0098] 表8通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋测量10%的氨溶液的平均释放率

	热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋壁厚 (140 $\mu\text{m}$ )	10%氨溶液释放率 每 24 小时剂量 (mg)
[0099]	第一天	113
	第二天	116
	第三天	120
	第四天	119

[0100] 由于氨水的存在使得释放速率低于纯水。从袋中散发出浓烈的氨气味,这表明水和氨是一起释放的,热塑性聚氨酯弹性体薄膜能作为一种释放氨水的介质。实施例8:将胺通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜从10%的三乙胺盐酸溶液中释放出来。

[0101] 将140 $\mu\text{m}$ 厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成小袋,尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)。

[0102] 将6g的10%的三乙胺盐酸溶液装入袋中,然后加热密封。小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时测量一次。

[0103] 结果见表9:

[0104] 表9胺通过热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋从10%三乙胺盐酸溶液中释放的平均速率

	热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋壁厚 (140 $\mu\text{m}$ )	10%胺溶液释放率 每 24 小时剂量 (mg)
[0105]	第一天	109
	第二天	112
	第三天	117
	第四天	114

[0106] 与纯水相比,胺存在使得释放速率减慢,从袋中散发出一股胺的强烈气味,这表明水和胺是一起释放的,热塑性聚氨酯弹性体薄膜能作为一种从胺溶液中释放胺的介质。

[0107] 实施例9:从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释放甲酸、丙酸、丁酸、甲醇、丙醇、异丙醇、仲丁醇、异丁醇,小袋尺寸为5cm $\times$ 10cm(包括封边),由140 $\mu\text{m}$ 厚度的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成。

[0108] 6g的甲酸丙酸、丁酸、甲醇、丙醇、异丙醇、二丁醇、异丁醇的水溶液被装入小袋中,然后加热密封。小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时间隔测量,结果见表10。

[0109] 表10溶液中甲酸丙酸、丁酸、甲醇、丙醇、异丙醇、仲丁醇、异丁醇的平均释放率

热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚 (140 $\mu\text{m}$ )	释放 10%溶液的速率 (mg/24 小时)	估计释放量 (mg/24 小时)
甲酸	190	35
丙酸	207	52
丁酸	203	48
甲醇	208	53
丙醇	195	40
异丙醇	208	53
仲丁醇	204	49
异丁醇	206	51

[0110] 测试化合物的释放是通过10%溶液的释放进行测量,从140 $\mu\text{m}$ 的小袋中释放出来。甲酸丙酸、丁酸、甲醇、丙醇、异丙醇、仲丁醇、异丁醇均由热塑性聚氨酯弹性体薄膜小袋释放,其速率由水的释放速率决定。

[0112] 实施例10:从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中提释放丙酸、丙醇和水的混合物,在热塑性聚氨酯弹性体薄膜外测试两种情况,有外表覆盖物(如PET表面)及无覆盖物。

[0113] 8个小袋尺寸10cm $\times$ 10cm(包括封边)由70 $\mu\text{m}$ 厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成,其中4个小袋用丙烯酸胶粘剂将带孔的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)粘帖于小袋外壁。其余4个不作处理。

[0114] 70g的混合物,30%的丙酸、15%的丙醇和55%的水被装入小袋中,然后加热密封。小袋(每个处理4次重复)在干燥的室温下,悬挂在线架上,每24小时间隔测量。

[0115] 结果见表11:

[0116] 表11从热塑性聚氨酯弹性体薄膜中释放丙酸和丙醇的平均速率

热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚 (70 $\mu\text{m}$ )	每 24 小时溶液的释放率	因为覆盖而减少的释放量
无覆盖	3.97	-
PET 膜覆盖	1.92	48%

[0118] PET膜覆盖的释放率减少约为48%,覆盖不透水膜降低了释放率与所覆盖面积的比例,丙烯酸胶保留了它的完整性,尽管在小袋表面存在水、丙醇和丙酸,但它仍保存在小袋上,在这个实验中,PET被用作测试材料,本领域的技术人员会明白,其他不透水的薄膜,如聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺也会起到同样的作用。实施例11:模拟从热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋中释放杀虫剂以确定是否有水/醇溶性杀虫剂(如西维因,分子量201)可以穿透热塑性聚氨酯弹性体薄膜的壁,使用0.1%较高分子量的染料(食品黄3分子量452.37)代表杀虫剂。

[0119] 将70g30%丙酸,15%丙醇和54.9%水以及0.1%食品黄的混合物装入由140 $\mu\text{m}$ 厚度的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成的10cm $\times$ 10cm(包括密封边)的小袋中。

[0120] 将小袋平放在白色光泽纸表面上,以使染料能够穿透热塑性聚氨酯弹性体薄膜。

[0121] 试验结论:小袋下面的纸面被染成黄色,表明这种尺寸的化合物(包括杀虫剂在内的较小的物质)可以渗透热塑性聚氨酯弹性体薄膜。

[0122] 实施例12:从热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋内的碳酸铵盐中释放氨

[0123] 将50g碳酸铵装入由140 $\mu$ m厚的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成的尺寸为10cm $\times$ 10cm(包括密封边缘)的小袋中。小袋在露天气候和自然天气条件(下雨、刮风、晴朗)下,悬吊于树上3个月,每周检查特征氨气味。

[0124] 试验结果:三个月后,小袋依然保持氨的特征气味,这表明热塑性聚氨酯弹性体薄膜是用于从碳酸铵中释放氨的合适的控释膜。

[0125] 实施例13:

[0126] 从拥有两种不同的硬度特性的热塑性聚氨酯弹性体薄膜(BASF Elastollan B80A11)和(BASF Elastollan B98A15)中释放10%丙醇。

[0127] 其中B80A11的ShoreA硬度为82(较软),密度为1.19g/cm<sup>3</sup>,抗张强度为50Mpa,断裂伸长率600%,撕裂强度85kN/M;B98A15的ShoreD硬度为50(较硬),密度为1.22g/cm<sup>3</sup>,抗张强度为55MPa,断裂伸长率500%,撕裂强度85kN/M。

[0128] 规格为5cm $\times$ 10cm的小袋(包括密封边缘)是用140 $\mu$ m厚度的热塑性聚氨酯弹性体薄膜制成。

[0129] 将6g10%丙醇溶液装入小袋中,然后将其加热密封。将小袋(每个处理重复四次)在室温、干燥情况下悬挂于线架,以24小时间隔测量。

[0130] 结果见表12:

[0131] 表12不同密度热塑性聚氨酯弹性体薄膜的10%丙醇溶液在水中的平均释放速率

热塑性聚氨酯弹性体薄膜壁厚 (140 $\mu$ m)	测试材料	10%丙醇溶液的分解速率 (mg/24 小时)	预计丙醇释放量 (mg/24 小时)
[0132] B80 A11	水	186	-
B80 A11	10%丙醇	210	24
B98 A15	水	123	-
B98 A15	10%丙醇	143	20

[0133] 试验结论:较高密度的B98A15释放水和丙醇混合物的速度比低密度的B80A11更慢,可以调节热塑性聚氨酯弹性体薄膜的密度,以改善低分子量挥发性亲水性化合物的释放速率。

[0134] 实施例14

[0135] 使用热塑性聚氨酯弹性体薄膜(B80A11)制作3个10cm $\times$ 10cm的小袋,厚度为140 $\mu$ m,在其中2个小袋中封入质量份数为5%的醋酸和10%的乙醇的水溶液。另外1个小袋中不加引诱剂。将其中1个加有引诱剂的小袋和1个没有加引诱剂的小袋表面喷布5mL浓度为1mg/mL溴氰菊酯的丙酮溶液,喷布之后晾干,其余的小袋表面不喷布农药。

[0136] 每一个小袋悬挂于边长为50cm的正方体笼内,每个笼内释放大约1000只黑腹果蝇,在室温下保持24小时,24小时后记录黑腹果蝇的死亡率,结果见表13。

[0137] 表13

	有引诱剂 没有喷布触杀农药	有引诱剂 喷布触杀农药	没有引诱剂 喷布触杀农药
[0138] 存活的果蝇数量	921	18	957
死亡的果蝇数量	22	1013	49
死亡率	2.3%	98.3%	4.9%

[0139] 结果显示,热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋内装有引诱剂,并且小袋表面经触杀农药处理后,可以极大的提高小袋杀虫效果。没有引诱剂但喷有触杀农药的小袋也有一定数量的果蝇被杀死,这主要是果蝇在笼内有限的空间里随机的落在热塑性聚氨酯弹性体薄膜袋表面造成的死亡。

[0140] 实施例15

[0141] 图1示出了本实施例挥发性亲水化合物的控制释放系统的立体示意图。其中的主体1的突起部11呈现为由两个半球体组成的球状。由此无论从哪一角度看,该控释装置均呈现为球形,以对果实蝇具有更强的吸引作用,其总的突起部11的表面积为200cm<sup>2</sup>,该系统的加工方式可以为:将两个半球体进行连接而成。例如可采用如下方式连接,两个半球体的一边是采用铰链连接,在两个半球体的中部平面位置,在成型时加入回形针,或者在成型时加入其他的可以使两个半球体连接的部件。使用热塑性聚氨酯弹性体薄膜(B80A11)制作2个图1所述的释放系统,厚度为140μm,在释放系统中封入质量份数为5%的醋酸和10%的乙醇的水溶液,在其中1个释放系统中加入20mg吡虫啉,并充分溶解,另外的1个只有引诱剂。每一个释放系统悬挂于边长为50cm的正方体笼内,每个笼内释放大约1000只黑腹果蝇,在室温下保持24小时,24小时后记录黑腹果蝇的死亡率,结果见表14。

[0142] 表14

	有引诱剂 没有喷布触杀农药	有引诱剂 喷布触杀农药
[0143] 存活的果蝇数量	857	44
死亡的果蝇数量	19	1021
死亡率	2.2%	96.1%

[0144] 结果显示,在引诱剂中加入触杀农药可以极大的提高杀虫效果。

[0145] 实施例16

[0146] 图2示出本发明的一个实施方式的挥发性亲水化合物的控制释放系统的立体示意图。

[0147] 如图2中所示,挥发性亲水化合物的控制释放系统包括主体1和边部2。主体1包括封闭式空腔,该空腔用于承放害虫引诱剂。该害虫引诱剂可以为挥发性亲水化合物,如碳酸铵、丙醇、乙醇、氨水等化合物。此外,主体1包括突起部11,该突起部呈圆筒状。这是因为突起部与果实的圆形有些类似,更容易吸引例如果实蝇类的害虫。主体1主要由热塑性聚氨酯弹性体薄膜材料制成,例如,在热压一次性注塑成型后灌装害虫引诱剂再进行热封边。此外,还可以在主体1的外表面上,即,热塑性聚氨酯弹性体薄膜材料上,敷设有带孔的聚合物膜,该聚合物膜优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等中的任一种或几种。该带孔的聚合物膜能够在进一步防水的同时,控制主体1内放置的害虫引诱剂的挥发释放速率。优选地,主体1的热塑性聚氨酯弹性体薄膜的厚度为25μm

~200 $\mu\text{m}$ 。这是因为如果薄膜太薄,容易破裂,并且主体1内的引诱剂的释放速率会过快,达不到缓释的效果。而如果薄膜太厚,释放速率太慢,则挥发性不好,不能起到较好的引诱害虫的效果。此外,作为示例,优选地,主体1的突起部11的表面积的大小可设置为18 $\text{cm}^2$ ~800 $\text{cm}^2$ 之间,空腔的容积范围可设置为1ml~250ml。

[0148] 主体1的外表面上可喷布有触杀剂,所述触杀剂包括但不限于溴氰菊酯,氟氯氰菊酯,苄氯菊酯, $\alpha$ -氯氰菊酯, $\beta$ -氯氰菊酯,氯氟氰菊酯, $\lambda$ -氯氟氰菊酯,联苯菊酯。主体1内的害虫引诱剂通过材料表面挥发后将果实有害的果实蝇,例如橘小实蝇和柑橘大实蝇,引诱来之后,当它们接触到主体1的外表面时,通过外表面上的触杀剂灭杀。

[0149] 较优选地,主体1上的热塑性聚氨酯弹性体的密度为1.00~1.40 $\text{g}/\text{cm}^3$ ,硬度范围:ShoreA35~ShoreD75。该密度范围是一般热塑性聚氨酯弹性体薄膜材料的常规密度范围。而选择该硬度范围是由于:当低于上述范围时,在实际使用过程中会导致材料的破损,而过高的硬度则会影响材料对引诱剂的渗透性。实践证明,在该硬度范围内,引诱剂的渗透性最佳。

[0150] 边部2与主体1相接成一体,其可以通过主体1一次性注塑热压成型时形成。例如,在一次性注塑热压成型后,主体1在边部2处设有开口,待灌装完害虫引诱剂之后,再对开口进行热密封。优选地,边部2上设置有挂孔3,以用于将整个挥发性亲水化合物的控制释放系统布置在田间应用的场所,例如树枝上。

[0151] 此外,如前所述,图2中示出的主体1的突起部11呈圆筒状,实践证明,圆筒状由于类似于果实的形状,所以会对果实蝇属的果实蝇,例如橘小实蝇和柑橘大实蝇具有较强的吸引作用,进一步起到引诱害虫的效果,同样条件下,诱杀效果比其他形状更明显。与实施例15同样条件下(特别是突起部11的表面积相同),有引诱剂没有喷布触杀农药的情况下,果蝇死亡率为3.7%,有引诱剂喷布触杀农药的情况下,果蝇死亡率为97.5%。

[0152] 实施例17

[0153] 图3A示出了根据本发明另一实施方式的挥发性亲水化合物的控制释放系统的立体示意图;图3B是示出图3A中的挥发性亲水化合物的控制释放系统的侧视图,以显示出底部。

[0154] 在该实施方式中,挥发性亲水化合物的控制释放系统包括主体1和边部2。此外,其还包括底部4。其中的主体1与边部2的成型方式和材料与实施例16中描述的相同。此外,边部2上也设置有挂孔3。该实施方式中的控释装置的主体1的一侧具有突起部11,突起部呈拉长的半球状,而另一侧则为平面底部4。底部4的材料为不透水材料,例如,可以为PP、PET、PVC或PE。底部应用不透水材料的目的在于限制挥发性亲水化合物渗透的表面积,减缓装置的释放速率。此外,与实施例16方式相同,作为示例,优选地,其突起部11的表面积可设置为18 $\text{cm}^2$ ~800 $\text{cm}^2$ 之间,封闭式空腔的容积可设置为1ml~250ml。与实施例15同样条件下(特别是突起部11的表面积相同),有引诱剂没有喷布触杀农药的情况下,果蝇死亡率为1.9%,有引诱剂喷布触杀农药的情况下,果蝇死亡率为92.5%。

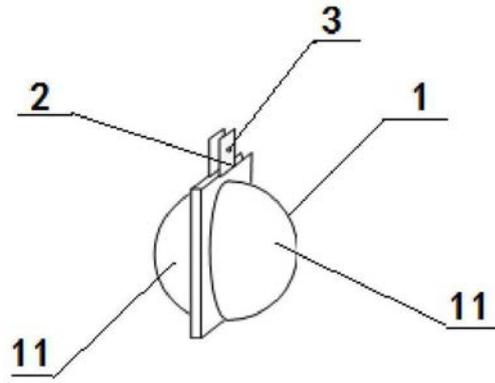


图1

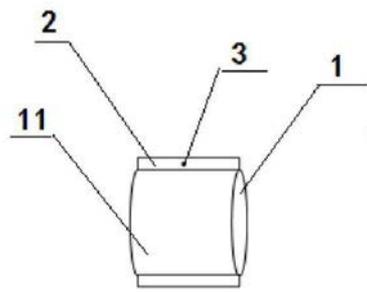


图2

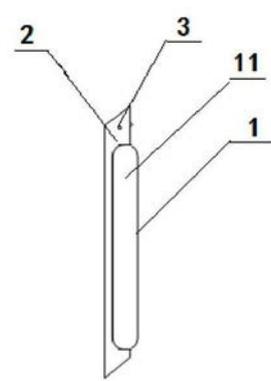


图3A

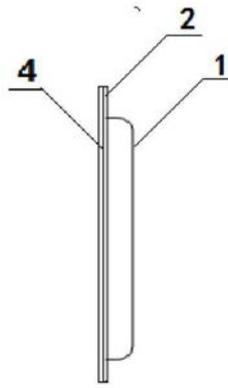


图3B