



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0053088

(51)^{2020.01} A01N 25/00; A01N 25/28; A01N 25/16; (13) B
A01N 25/26; A01N 25/02; A01N 25/04

(21) 1-2020-07108

(22) 10/05/2019

(86) PCT/US2019/031652 10/05/2019

(87) WO 2019/217775 14/11/2019

(30) 62/670,271 11/05/2018 US

(45) 25/11/2025 452

(43) 26/04/2021 397A

(73) SYNGENTA CROP PROTECTION AG (CH)

Rosentalstrasse 67, 4058 Basel, Switzerland

(72) FOWLER, Jeffery David (US); KIM, Sejong (KR); LEBEDEVA, Natalia (US);
NARSALE, Jelena (US).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT VI HẠT GEL PHA PHÂN TÁN CHỨA HOẠT
CHẤT NÔNG NGHIỆP

(21) 1-2020-07108

(57) Sáng chế đề cập đến các phương pháp khác nhau để sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa các hóa chất, được mô tả theo cách trong đó các hóa chất này là các hoạt chất nông nghiệp. Chế phẩm hóa nông dạng lỏng ổn định được đề xuất bao gồm các chất cô phân tán lỏng, có thể chảy được bao gồm a) pha lỏng liên tục; và b) pha phân tán bao gồm dung dịch phân tán của các hạt nền polyme giống gel có độ cứng lớn hơn 0,01 MPa và nhỏ hơn 6 MPa, và trong đó bề mặt bên ngoài của các hạt chứa chất rắn dạng keo và các hạt có hoạt chất hóa nông được phân phối trong đó. Hoạt chất hóa nông này có thể ở thể rắn hoặc lỏng và được phân bố trong hạt nền polyme. Các chế phẩm theo sáng chế có thể được dùng trực tiếp hoặc có pha loãng để chống các loài gây hại hoặc làm các chất điều tiết sinh trưởng thực vật.

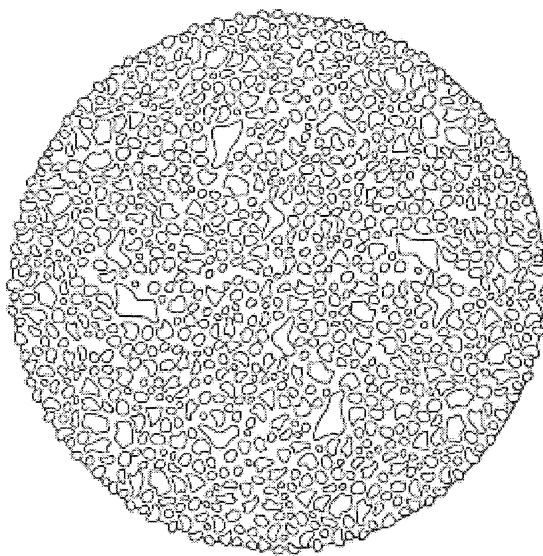


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các chế phẩm hóa học dạng lỏng, được ổn định hóa, quy trình điều chế các chế phẩm này và phương pháp sử dụng các chế phẩm này, ví dụ, để chống các sinh vật gây hại hoặc làm các chất điều hòa sinh trưởng thực vật.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các hoạt chất nông nghiệp (các chất hóa nông) thường được cung cấp dưới dạng các chất cô thích hợp để pha loãng bằng nước. Nhiều dạng chất cô dùng trong nông nghiệp là đã biết và chúng có chứa hoạt chất và chất mang có thể bao gồm các thành phần khác nhau. Chất cô gốc nước thu được bằng cách hòa tan, tạo nhũ và/hoặc tạo huyền phù các hoạt chất nông nghiệp trong nước. Do chuỗi cung ứng các chất bảo vệ cây trồng tương đối phức tạp, các chế phẩm cô này có thể được bảo quản trong khoảng thời gian dài và có thể việc bảo quản và vận chuyển phải chịu sự thay đổi nhiệt độ lớn, các kiểu trượt cao và rung động lặp lại nhiều lần. Các điều kiện của chuỗi cung ứng như vậy có thể làm tăng khả năng thất bại của việc bào chế như, ví dụ, sự kết bông, làm đặc và lắng đọng.

Trong một số trường hợp, có thể mong muốn kết hợp các chất hóa nông khác nhau vào một chế phẩm duy nhất có lợi thế cộng tính của mỗi chất hóa nông riêng biệt và tùy chọn một tá dược hoặc tổ hợp các tá dược để tạo ra tính năng sinh học tối ưu. Ví dụ, chi phí vận chuyển và lưu trữ có thể giảm thiểu bằng cách dùng chế phẩm mà trong đó nồng độ (các) chất hóa nông cao đến mức có thể và trong đó mỗi tá dược mong muốn là “có sẵn” để chế phẩm không phải là hỗn hợp pha bể tách biệt. Tuy nhiên, nồng độ (các) chất hóa nông càng cao, thì khả năng tính ổn định của chế phẩm bị suy giảm hoặc một hay nhiều thành phần có thể tách pha càng lớn. Ngoài ra, có thể khó tránh khỏi thất bại trong việc bào chế khi có nhiều hoạt chất do sự không tương thích vật lý hoặc hóa học giữa các hóa chất này, như khi một hoạt chất là axit, bazơ, chất lỏng dạng dầu, chất rắn kết tinh kỵ nước hoặc chất rắn kết tinh ưa nước và (các) hoạt chất khác có hoặc có các đặc tính khác nhau.

Ngoài ra, các hỗn hợp bề phun có thể chứa các hóa chất khác nhau và các tá được có thể tương tác và làm thay đổi tính hiệu quả của một hoặc nhiều chất hóa nông nằm trong đó. Tính không tương thích, chất lượng nước kém và sự khuấy bề không đủ có thể dẫn đến giảm hiệu quả của thuốc phun, khả năng gây độc thực vật và có thể ảnh hưởng đến hiệu suất thiết bị.

Xét các điều kiện và tình huống đặc biệt khác nhau trong đó chế phẩm cô chất lỏng nông nghiệp được bảo quản, vận chuyển và sử dụng trên khắp thế giới, vẫn còn nhu cầu về các chất phân tán polyme lỏng được cải thiện bao gồm các chất hóa nông, bao gồm các chất hóa nông hòa tan trong nước, phân tán trong nước hoặc nhay với nước, có cỡ hạt trung bình của các hạt phân tán là > 1000 nm và mang lại lợi ích ổn định bổ sung trong ít nhất một số điều kiện và tình huống đó. Còn có nhu cầu đối với các chế phẩm có nồng độ cao, đó là ổn định khi pha loãng với nước dưới rất nhiều điều kiện thực tế.

Sau khi được phân phối đến người dùng cuối, chế phẩm hóa nông cần phải hoạt động như dự định. Cụ thể là, chế phẩm này cần phải tiếp xúc với bề mặt của bộ phận của thực vật mà nó đã được sử dụng để hoạt chất có thể được phân phối đến bộ phận của thực vật hoặc sinh vật hại. Lý tưởng là, chế phẩm này sẽ bám chắc để không dễ bị rửa trôi do mưa hoặc các ứng dụng khác của nước. Trong một số trường hợp, chế phẩm này sẽ được sử dụng cho hạt giống hoặc cây con. Đối với những trường hợp này, chế phẩm sẽ cần phải bám vào bề mặt của hạt giống hoặc cây con để không bị bám bụi trong quá trình xử lý và có mặt khi hạt giống hoặc cây con được trồng. Do đó, sẽ rất thuận lợi nếu cung cấp chế phẩm có khả năng bám dính vượt trội vào bề mặt đích của nó, như bề mặt của tán lá, hạt hoặc cây con.

Các công nghệ đã biết để sản xuất các hạt polyme hoặc thay đổi các tính chất của hạt polyme bao gồm các công nghệ như sinh giọt tụ, làm lạnh-nóng chảy, sự bay hơi dung môi, nghiền các khối polyme nguyên khối, sự trùng hợp giao diện, hấp thụ polyme như latex và sử dụng các loại di động để tăng tính thấm của hạt polyme. Tuy nhiên, các công nghệ này đều có những khuyết điểm mà công nghệ hiện nay tìm cách khắc phục như mô tả dưới đây.

Quá trình sinh giọt tụ là phương pháp để điều chế pha phân tán trong huyền phù lỏng bằng cách làm cho một loại có trong dung dịch trong pha lỏng kết tủa trên bề mặt

của pha phân tán. Những hạn chế rõ ràng nội tại của phương pháp này liên quan đến khó khăn trong việc hình thành các hạt có thành phần và kích cỡ đồng nhất, bởi vì cơ chế tạo kết tủa phải phù hợp với tốc độ truyền khối lượng mà tại đó các loại tạo kết tủa có thể gặp các hạt pha phân tán hiện có. Nếu tốc độ này quá chậm, các loại kết tủa sẽ trở nên quá bão hòa và chỉ đơn giản là hình thành các hạt của loại đơn lẻ đó. Quá trình sinh giọt tự thường không tương thích với công nghệ hiện tại, nơi các hạt polyme được hình thành từ một số loại (ví dụ, một monome và một chất hóa dẻo), quá trình sinh giọt tự không cho phép kiểm soát độc lập các tốc độ khác nhau của quá trình kết tụ và sự truyền khối lượng của các loại khác nhau, vì vậy quy trình này về bản chất là không phù hợp. Theo một phương án, công nghệ hiện nay khắc phục được những hạn chế này vì monome và chất hóa dẻo là đồng nhất trong toàn bộ nhũ tương pha phân tán trước khi phản ứng liên kết ngang, nhờ đó chất nền polyme được hình thành.

Quá trình làm bay hơi dung môi bao gồm bước tạo thành dung dịch polyme trong dung môi dễ bay hơi, nhũ hóa dung dịch đó trong dung môi thứ hai không hòa lẫn được và sau đó loại bỏ dung môi dễ bay hơi để lại dung dịch phân tán của các hạt polyme. Thiếu sót thực tế của phương pháp này là dung môi dễ bay hơi bị mất vào khí quyển hoặc phải được thu hồi - tùy chọn liên quan đến chi phí bổ sung và dung môi bay hơi loãng thường sẽ dễ cháy và hoặc nguy hiểm.

Đã biết rằng các hạt ma trận đồng nhất có thể được tạo ra bằng cách nghiền các khối lớn, tuy nhiên công nghệ hiện nay liên quan đến các hạt giống dạng gel của chất nền polyme hóa dẻo. Không cần hoặc cũng không thể nghiền các hạt mềm, vì việc nghiền như vậy không phải là phương pháp điều chế khả thi.

Quá trình polyme hóa mặt phân cách xảy ra khi pha phân tán của một monome có mặt trong dung dịch của monome thứ hai và tốc độ phản ứng của hai monome này đủ nhanh hơn sự truyền khối lượng mà về cơ bản chúng phản ứng ở bề mặt mà nồng độ của monome thứ hai về cơ bản giảm xuống không. Bản chất của quy trình này là pha phân tán không đồng nhất vì monome thứ hai không thể khuếch tán vào trung tâm trước khi nó phản ứng, và điều này dẫn đến pha phân tán với lớp vỏ polyme xung quanh chất lỏng cơ bản không có polyme. Sự biến dạng của các giọt được bao bằng polyme này có thể dẫn đến sự đứt gãy và giải phóng các chất bên trong. Công nghệ hiện tại đã khắc phục được nhược điểm này bằng cách đạt được tính đồng nhất đáng kể

của chất nền polyme trong pha phân tán, và như vừa mô tả, tính đồng nhất này không tương thích với động học phản ứng dẫn đến quá trình polyme hóa mặt phân cách.

Sự phân tán được tạo sẵn trong nước của các hạt polyme, tức là latec, là cách thức thông thường để phân phối các polyme tạo màng có khả năng bám dính vào bề mặt. Đã biết rằng latec có thể thấm vào pha hữu cơ và do đó về nguyên tắc có thể được sử dụng để kết dính pha hữu cơ đó, có thể bao gồm hoạt chất, với bề mặt. Một hạn chế đối với việc hấp thụ polyme như latec, là trong điều kiện ứng suất, cho dù bằng chu kỳ nhiệt hoặc bằng cách pha loãng thành phân bón có chất điện ly cao, sự thất bại trong tính ổn định phân tán của latec đã hấp thụ dẫn đến các hạt polyme đông tụ thành các khối kết tụ được dung hợp mà sẽ tắc nghẽn thiết bị một cách nghiêm trọng. Một hạn chế khác là cặn khô của latec được hấp thụ là lớp phủ keo dính hiệu quả mà không thể loại bỏ và sẽ khiến thiết bị không sử dụng được. Ngược lại, các chế phẩm theo công nghệ hiện nay cực kỳ ổn định trong khi phân tán trong nước. Các màng khô không dính và có thể được rửa sạch khi cần thiết.

Đã biết rằng tính thấm của hạt chất nền polyme có thể được tăng lên bằng cách bao gồm các loại di động mà có khả năng hòa tan vào chất lỏng mà trong đó các hạt được đặt vào, nhờ đó sự rời đi của các loại di động tạo ra các khoang hoặc các lỗ rỗng mà thông qua đó hoạt chất có thể khuếch tán. Sáng chế kết hợp các chất hóa dẻo bên trong trong chất nền polyme về cơ bản trong suốt thời gian mà chúng có công dụng do tính dẻo của chúng. Các loại di động hòa tan khỏi chất nền polyme để tạo ra các lỗ rỗng không thể đóng vai trò là chất hóa dẻo và do đó hai chức năng, chất hóa dẻo và chất thấm, không tương thích khi được sử dụng ở đây. Chất nền polyme hóa dẻo có mật độ liên kết ngang thấp thường không có rào cản đối với sự khuếch tán. Do đó, một loại di động khuếch tán từ chất nền polyme phù hợp với công nghệ hiện tại sẽ không thể làm tăng tính thấm của nó một cách đáng kể, và như vậy nó sẽ không thể hoạt động như một chất thấm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến việc thiết kế các chế phẩm nhũ tương gel chứa các vi hạt nền polyme dễ uốn, giống gel, mềm với độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa, và được nạp với ít nhất một hoạt chất hóa nông (AI), và việc sử dụng các chế phẩm vi hạt gel (GM) này cho các ứng dụng trên các bộ phận của cây, như dùng trên

lá, và để xử lý cây con, bao gồm cả hạt giống. Theo một phương án, sáng chế đề cập đến việc khử bụi của các sản phẩm xử lý hạt giống. Theo một phương án khác, sáng chế đề cập đến việc cải thiện khả năng bám dính vào thực vật, độ bền mưa đối với phun trên lá và giảm dư lượng trên lá có thể phân hủy được (DFR) trên cây trồng được phun. Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm hóa nông mà giúp cải thiện độ an toàn (ví dụ, giảm độc tính thực vật) đối với cây trồng trong khi vẫn duy trì hiệu quả của thuốc trừ sinh vật hại đối với sinh vật hại đích - sự cải tiến đó bao gồm các ứng dụng đối với hạt giống hoặc đối với cây trồng đã hoặc đang phát triển.

Các chế phẩm hóa nông dạng lỏng được ổn định hóa được đề xuất bao gồm các chất cô phân tán lỏng, có thể chảy được, bao gồm: a) pha lỏng có nước liên tục; b) ít nhất một pha phân tán bao gồm GM có cỡ hạt trung bình ít nhất từ 1 micromet đến ít nhất 100 micromet và độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa, trong đó bề mặt bên ngoài của hạt bao gồm chất rắn dạng keo và trong đó các hạt có ít nhất một hóa chất được phân bố trong đó. GM được điều chế từ nhựa có thể hóa cứng được hoặc có thể polyme hóa được hoặc polyme dẻo nhiệt có thể hóa rắn được.

Theo một phương án, chất rắn dạng keo có trong pha phân tán với lượng có tác dụng để ổn định hóa nhựa polyme ở trạng thái nhũ tương trong quy trình được sử dụng để điều chế pha phân tán. Theo các phương án khác, pha phân tán này bao gồm các hạt polyme được điều chế bằng cách hóa rắn nhựa polyme dẻo nhiệt, lưu hóa nhựa rắn nhiệt hoặc polyme hóa nhựa dẻo nhiệt. Theo phương án khác, hóa chất này là chất rắn và được phân bố trong pha phân tán, hoặc là chất lỏng và được phân bố trong pha phân tán. Theo phương án khác, pha lỏng liên tục là nước hoặc là hỗn hợp của nước và chất lỏng hòa tan trong nước hoặc chất rắn hòa tan trong nước. Theo một số phương án, pha lỏng liên tục này không có nước.

Theo một số phương án, GM được điều chế với sự có mặt của chất hóa dẻo để tạo ra GM có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa. Theo một số phương án, GM được điều chế bằng cách sử dụng sự lựa chọn thành phần polyme thích hợp (ví dụ, hóa học polyme và/hoặc cấu trúc liên kết ngang) để tạo ra GM có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa. Các đặc tính của mạng polyme có thể được theo dõi, ví dụ, với các kỹ thuật đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC), sự làm lõm nano và/hoặc kỹ thuật lưu biến. Khi ít nhất một hóa chất là hoạt chất nông nghiệp, các chế phẩm theo

sáng chế có thể được dùng trực tiếp hoặc được pha loãng để chống các loài gây hại hoặc làm các chất điều tiết sinh trưởng thực vật.

Theo một phương án của sáng chế, nhận thấy rằng sự phân tán chất cô phân tán lỏng của hoạt chất hóa nông trong chất lỏng có thể được điều chế bằng cách sử dụng nhựa polyme được lưu hóa hoặc được hóa cứng để quán các hoạt chất hóa nông trong chất nền polyme khi chất rắn dạng keo được sử dụng để ổn định hóa nhựa polyme ở trạng thái nhũ tương trong quá trình phản ứng lưu hóa hoặc quá trình hóa cứng. Ít nhất một hoạt chất hóa nông có thể được phân bố trong nền polyme, chúng được phân tán dưới dạng các hạt trong pha lỏng liên tục. Các hoạt chất khác có thể tùy chọn được phân tán, hòa tan, nhũ hóa, vi nhũ hóa hoặc tạo huyền phù trong pha liên tục.

Chất cô phân tán lỏng theo sáng chế có thời gian bảo vệ dài hữu hiệu đối với các chất hóa nông hòa tan trong nước, phân tán trong nước, nhạy với nước và các chất hóa nông khác sao cho tính ổn định hóa học và vật lý của chế phẩm được cải thiện và mang lại tiện ích thiết thực về mặt bảo quản, vận chuyển và sử dụng. Các chất cô phân tán theo sáng chế cũng cho phép thuận tiện kết hợp nhiều hoạt chất trong một chế phẩm duy nhất, bất kể chúng là chất lỏng hay chất rắn, bằng cách kết hợp chúng riêng rẽ hoặc cùng nhau trong GM tương thích với nhau về mặt vật lý.

Các chất cô phân tán lỏng theo sáng chế cũng có ích lợi ngoài lĩnh vực nông nghiệp nơi cần điều chế các chế phẩm ổn định và phát tán các hóa chất vào vị trí đích. Vì các mục đích này, các chất hóa nông có thể được thay thế bằng chất hóa học khác khi cần. Trong bối cảnh của sáng chế, các hóa chất bởi vậy bao gồm mọi xúc tác, tá dược, vacxin, vector gen, thuốc, nước hoa, chất tạo hương vị, enzym, bào tử hoặc đơn vị hình thành khuẩn lạc (CFU) khác, thuốc nhuộm, chất màu, chất kết dính hoặc các thành phần khác mà ở đó cần giải thoát hóa chất khỏi chế phẩm. Ngoài ra, các chất cô phân tán lỏng có thể được làm khô để điều chế sản phẩm dạng bột hoặc hạt khi cần.

Các nhựa có thể polyme hóa được thích hợp để dùng trong điều chế chất nền polyme được lưu hóa của pha phân tán có thể được chọn từ các monome, oligome hoặc tiền polyme mà chúng có thể polyme hóa thành các hạt polyme rắn nhiệt hoặc dẻo nhiệt. Theo sáng chế, chất nền polyme pha phân tán cũng có thể được hình thành bằng cách hòa tan các polyme trong dung môi dễ bay hơi, dung môi không hòa tan trong nước cũng chứa ít nhất một chất hóa nông, làm ổn định dung dịch này trong

nước dưới dạng nhũ tương Picking sử dụng chất ổn định keo, và sau đó đun nóng nhũ tương này để làm bay hơi dung môi dễ bay hơi và tạo thành pha phân tán của chất nền polyme dẻo nhiệt. Ngoài ra, chất nền polyme pha phân tán có thể được hình thành bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng không chứa nước bao gồm sự nóng chảy của ít nhất một polyme dẻo nhiệt thích hợp, nhũ hóa chất cô phân tán này thành chất lỏng có nước được gia nhiệt đến kích thước giọt trung bình từ 1 - 200 micromet, chất lỏng này cũng chứa chất rắn keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương (Pickering); và làm lạnh nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt.

Sáng chế còn đề cập đến các hạt nền polyme dạng "gel" hoặc "giống gel" bao gồm chất hóa nông được bẫy mà được phân bố đồng nhất hoặc không đồng nhất trong hạt đó hoặc hiện diện ở dạng các vùng bên trong hạt đó và trong đó các vùng bề mặt bên ngoài của các hạt bao gồm chất rắn dạng keo. Thuật ngữ "gel" và "giống gel" như được sử dụng ở đây có nghĩa là mô tả chung không giới hạn và không dùng để đưa ra định nghĩa hoặc giới hạn của "gel" hoặc "giống gel" đối với hạt polyme.

Sáng chế cũng bao gồm phương pháp chống hoặc kiểm soát các loài gây hại hoặc điều hòa sinh trưởng thực vật ở các nơi như đất trồng hoặc bộ lá, phương pháp này bao gồm bước xử lý các nơi nói trên bằng chất cô phân tán theo sáng chế hoặc phân tán chất cô theo sáng chế trong nước hoặc phân bón lỏng và xử lý các nơi nói trên bằng chế phẩm pha loãng trong nước dùng ngay thu được.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình biểu diễn bằng sơ đồ của hạt gel với chất rắn keo đất sét theo sáng chế.

Hình 2 là mặt cắt ngang, hình biểu diễn bằng sơ đồ, của Hình 1.

Hình 3 là hình biểu diễn bằng sơ đồ của hạt gel với chất rắn dạng keo về cơ bản hình cầu theo sáng chế

Hình 4 là mặt cắt ngang, hình biểu diễn bằng sơ đồ, của Hình 3.

Hình 5 là mặt cắt ngang, hình biểu diễn bằng sơ đồ của hạt gel với chất rắn keo đất sét và hoạt chất rắn được phân bố với chất nền polyme theo sáng chế.

Hình 6 là đồ thị biểu diễn số liệu của Bảng 6a.

Hình 7 là đồ thị biểu diễn số liệu của Bảng 6b.

Hình 8 là đồ thị biểu diễn số liệu của Bảng 6c.

Mô tả chi tiết sáng chế

Do đó, theo một phương án, chế phẩm cô phân tán lỏng theo sáng chế bao gồm:

a) pha lỏng liên tục, tùy ý bao gồm ít nhất một hóa chất và tùy ý chất phân tán polyme; và

b) ít nhất một pha phân tán bao gồm vi hạt nền polyme, trong đó vi hạt nền polyme này có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa, và trong đó các bề mặt bên ngoài của hạt chứa chất rắn dạng keo, và có thể bao gồm chất hóa dẻo, và trong đó các hạt polyme có ít nhất một hóa chất được phân bố trong đó.

Theo một phương án, hóa chất này là các hoạt chất hóa nông.

Theo một phương án, chất rắn dạng keo là chất ổn định nhũ tương keo Pickering.

Theo một phương án, GM bao gồm chất hóa nông bị bẫy mà được phân bố đồng nhất hoặc không đồng nhất trong các hạt như vậy hoặc có mặt ở dạng các miền bên trong các hạt đó.

Trong bối cảnh của sáng chế, cỡ hạt hoặc giọt trung bình cho biết giá trị trung bình có trọng số thể tích, thường được ký hiệu là $Dv50$ được xác định bằng tán xạ ánh sáng động.

Trong bối cảnh của sáng chế, độ cứng của hạt được đo bằng kỹ thuật đo độ cứng nano. Kỹ thuật làm lõm nano đã được sử dụng rộng rãi để phân tích các tính chất cơ học của vật liệu trên bề mặt. Nó dựa trên các tiêu chuẩn sau đây cho thiết bị đo: ASTM E2546 và ISO 14577. Sự làm lõm nano sử dụng phương pháp luận đã được thiết lập trong đó đầu thụt vào (thường là hình nón đối với các mẫu tương đối mềm) với dạng hình học đã biết được dẫn vào vị trí cụ thể của vật liệu, bằng cách tác dụng một tải trọng bình thường ngày càng tăng. Khi đã đạt đến giá trị tối đa đặt trước, tải trọng bình thường này sẽ giảm cho đến khi giãn hoàn toàn. Trong quá trình thử nghiệm, vị trí của vết lõm so với bề mặt mẫu được theo dõi chính xác bằng cảm biến điện dung có độ chính xác cao. Các đường cong tải trọng/dịch chuyển thu được cung cấp dữ liệu cụ thể về bản chất cơ học của vật liệu. Các mô hình vật lý đã thiết lập được

sử dụng để tính toán độ cứng, môđun đàn hồi và các đặc tính cơ học khác của vật liệu. Độ phân giải không gian cao của phân tích sự làm lõm nano cho phép kiểm tra các đặc tính cơ học cục bộ.

Theo một phương án, hoạt chất hóa nông là chất rắn và được phân bố trong pha phân tán hoặc là chất lỏng và được phân bố trong pha phân tán.

Theo phương án khác, chất cô phân tán để sử dụng trong chế phẩm hóa nông dạng lỏng theo sáng chế là chất được tạo thành bằng cách sử dụng chất lưu hóa, monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng thể hiện phản ứng lưu hóa hoặc polyme hóa chậm khi kết hợp với chất lưu hóa tại điều kiện môi trường xung quanh. Thích hợp đặc biệt là các tác nhân hóa rắn, các monome, oligome, các tiền polyme hoặc các hỗn hợp của chúng thể hiện tăng không đáng kể về độ nhớt dưới các điều kiện bên ngoài trong khoảng thời gian ít nhất là 15 phút, đặc biệt hơn là 30 phút, đặc biệt nhất là 1 giờ, sau khi trộn với tác nhân hóa rắn.

Phù hợp với một phương án theo sáng chế, các nhựa rắn nhiệt có thể polyme hóa được hiểu là bao gồm toàn bộ các phân tử có thể được polyme hóa không thuận nghịch hoặc lưu hóa để tạo thành nền polyme không bị nóng chảy hoặc biến dạng ở các nhiệt độ cao dưới điểm phân hủy nhiệt. Phản ứng polyme hóa có thể được khơi mào bằng nhiệt, bằng cách thêm các chất lưu hóa hóa học hoặc bằng cách chiếu tia thích hợp để tạo ra các gốc hoặc các ion như bằng cách chiếu tia nhìn thấy, UV, vi sóng hoặc điện từ khác, hoặc chiếu chùm điện từ. Các ví dụ bao gồm các phenol, ure, melamin, epoxy, polyester, silicon, cao su, polyisoxyanat, polyamin và polyuretan. Hơn nữa, các nhựa nhiệt rắn hóa dẻo sinh học hoặc phân hủy sinh học có thể được dùng bao gồm các nhựa epoxy hoặc polyester có nguồn gốc từ các vật liệu tự nhiên như dầu thực vật, đậu hoặc gỗ và tương tự.

Phù hợp với phương án khác của sáng chế, các nhựa dẻo nhiệt có thể polyme hóa được hiểu là bao gồm toàn bộ các phân tử có thể được polyme hóa hoặc lưu hóa để tạo thành chất nền polyme mà có thể nóng chảy hoặc biến dạng ở các nhiệt độ cao dưới điểm phân hủy nhiệt. Phản ứng polyme hóa có thể được khơi mào bằng nhiệt, bằng cách thêm các chất lưu hóa hóa học hoặc bằng cách chiếu tia thích hợp để tạo ra các gốc hoặc các ion như bằng cách chiếu tia nhìn thấy, UV hoặc điện từ khác, hoặc chiếu chùm điện từ. Các ví dụ về các monome etylen chưa no thích hợp bao gồm

styren, vinyl axetat, α -metylstyren, metyl metacrylat, là các chất được mô tả trong US 2008/0171658 và loại tương tự. Các ví dụ về các polyme dẻo nhiệt đối với các hạt polyme có thể được điều chế từ polyme hóa nhũ tương nhỏ tại chỗ bao gồm polymetylmetylacrylat, polystyren, polystyren-co-butadien, polystyren-co-acrylonitril, polyacrylat, polyalkyl acrylat, polyalkyl axetat, polyacrylonitril hoặc các copolyme của chúng.

Theo phương án khác nữa của sáng chế, nhựa dẻo nhiệt hóa rắn được được hiểu là bao gồm tất cả các phân tử có thể được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi sao cho dung môi này có thể bị bay hơi bằng cách đun nóng để tạo ra chất nền polyme có thể nóng chảy hoặc bị biến dạng ở nhiệt độ cao hơn điểm của sự phân hủy nhiệt. Dung môi dễ bay hơi được chọn để không hòa trộn với pha nước liên tục và đủ dễ bay hơi để có thể loại bỏ nó khỏi chế phẩm một cách thuận tiện bằng cách đun nóng đến nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ mà bất kỳ sự phân hủy đáng kể nào xảy ra. Ví dụ bao gồm các polyme của các monome không no về mặt dạng etylen được mô tả ở trên, cũng như các polyme như xenluloza axetat, polyacrylat, polycaprolacton và axit polylactic. Cũng có thể được đề cập đến polymetylmetylacrylat, polystyren, polyetylvinyl axetat, xenluloza axetat, polyacrylat, polyacrylonitril, polyamit, polyalkylenterephtalat, polycarbonat, polyeste, polyphenylen oxit, polysulfon, polyimit, polyeterimit, polyuretan, polyvinyliden clorua, v.v.. Ngoài ra, polyme dẻo sinh học hoặc phân hủy sinh học như tinh bột nhựa dẻo nhiệt, axit polylactic, polyhydroxy alkanoat, polycaprolacton, polyesteramit cũng thích hợp để sử dụng trong điều chế các hạt polyme. Ví dụ về dung môi dễ bay hơi bao gồm alkan như hexan và heptan, dung môi thơm như benzen và toluen và dung môi halogen hóa như diclometan và triclometan. Các ví dụ khác về polyme và dung môi thích hợp được mô tả trong WO2011/040956A1.

Thuật ngữ "hạt nền polyme" hoặc "vi hạt nền polyme" như được sử dụng ở đây có nghĩa là hạt polyme về cơ bản là đồng nhất về mật độ và cấu tạo thành phần polyme trong chính toàn bộ hạt.

Thuật ngữ "vi hạt" là thuật ngữ thường được sử dụng để mô tả các hạt có kích thước hiển vi. Các hạt chất nền polyme theo sáng chế khác với các vi nang, mà được cấu tạo bởi một thành vỏ riêng biệt và lõi rỗng. Theo sáng chế, các vi hạt nền polyme

của pha phân tán có cỡ hạt Dv50 từ 1 đến 200 micromet, tốt hơn là từ 1 đến 100 micromet và tốt nhất là từ 1 đến 80 micromet và từ 1 đến 30 micromet.

Theo một phương án, nhựa polyme hóa được và dung dịch polyme thích hợp là những loại về cơ bản không thể trộn lẫn với chất lỏng được sử dụng trong pha liên tục.

Trong bối cảnh của sáng chế, chất rắn dạng keo là loại có các đặc tính quan tâm được xác định bởi các tương tác bề mặt của nó với các vật liệu khác. Do đó, chất rắn dạng keo nhất thiết phải là những chất có diện tích bề mặt riêng cao, thường là trên 10 m²/g. Ví dụ, chất rắn dạng keo có thể ổn định hóa nhũ tương của chất lỏng không hòa tan, như được mô tả, ví dụ trong WO 2008/030749. Khi phục vụ cho mục đích này, chất rắn dạng keo như vậy có thể được gọi là chất keo Pickering, chất ổn định nhũ tương dạng keo, hoặc các thuật ngữ tương đương khác. Thử nghiệm chức năng được biết đến đối với việc liệu chất rắn dạng keo có thể ổn định nhũ tương như được sử dụng ở đây hay không. Không phải tất cả các chất rắn dạng keo đều có thể ổn định hóa nhũ tương của bất kỳ cặp chất lỏng không pha trộn nào đã cho, và thử nghiệm chức năng như vậy có thể được sử dụng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật để xác định chất keo thích hợp.

Theo phương án khác, trong đó pha liên tục có nước, ái lực của chất lỏng có nước thích hợp để sử dụng trong pha liên tục a) đối với hoạt chất hóa nông được phân bố trong pha phân tán b) sao cho về cơ bản tất cả hoạt chất hóa nông vẫn còn trong pha rắn phân tán và về cơ bản không có pha nào chuyển sang pha liên tục. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật hoàn toàn có thể xác định được một chất lỏng có nước cụ thể có đáp ứng được hay không tiêu chuẩn này đối với một hoạt chất hóa nông cụ thể bằng cách làm theo quy trình thử tiêu chuẩn bất kỳ để xác định hệ số phân bố của hợp chất (trong trường hợp này là hoạt chất nông hóa của pha phân tán) giữa pha liên tục và pha rắn phân tán. Theo đó, pha phân tán b) không thể trộn lẫn với pha liên tục a).

Theo phương án khác, các chất lỏng có nước thích hợp để dùng trong pha liên tục a) là các dung dịch nước của các chất tan có thể tan trong nước.

Các chất tan có thể tan trong nước thích hợp để dùng trong pha liên tục bao gồm các muối như các halogenua, nitrat, sulfat, cacbonat, phosphat, nitrit, sulfite, nitrua và sulfua của amoni và của các kim loại như kim loại thuộc các nhóm 1 đến 12 của

bảng hệ thống tuần hoàn. Các chất tan thích hợp khác bao gồm đường và các chất thẩm thấu như các polysacarit, protein, betain và amino axit.

Theo một phương án, các chất lỏng có nước thích hợp để dùng trong pha liên tục a) là hỗn hợp của nước và chất lỏng không nước về cơ bản trộn lẫn được với nước. Trong bối cảnh của sáng chế, thuật ngữ "về cơ bản trộn lẫn được với nước" nghĩa là chất lỏng không nước hình thành pha duy nhất khi có mặt trong nước ở nồng độ lên tới ít nhất là 50% khối lượng.

Các chất lỏng không nước về cơ bản trộn lẫn được với nước thích hợp để dùng trong pha liên tục a) bao gồm, ví dụ, propylen cacbonat; glycol trộn lẫn được với nước được chọn từ etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, butylen glycol, hexylen glycol và các polyetylen glycol có khối lượng phân tử lên tới khoảng 800; glycol axetyl hóa như di(propylen glycol) metyl ete axetat hoặc propylen glycol diaxetat; trietyl phosphat; etyl lactat; gamma-butyrolacton; alcohol trộn lẫn được với nước như propanol hoặc tetrahydrofurfuryl alcohol; N-metyl pyrrolidon; dimetyl lactamit; và các hỗn hợp của chúng. Theo một phương án, chất lỏng không nước, về cơ bản trộn lẫn được với nước được dùng trong pha liên tục a) là dung môi cho ít nhất một hoạt chất hóa nông tùy chọn.

Theo phương án khác, chất lỏng có nước, về cơ bản trộn lẫn được với nước được dùng trong pha liên tục a) là có thể trộn lẫn hoàn toàn với nước theo mọi tỉ lệ. Tùy chọn, chất lỏng có nước, về cơ bản trộn lẫn được với nước được dùng trong pha liên tục a) là chất rắn dạng sáp như polyetylen glycol có khối lượng phân tử cao hơn khoảng 1000 và hỗn hợp của chất rắn dạng sáp này với nước được duy trì trong trạng thái lỏng bằng cách tạo thành chế phẩm ở nhiệt độ cao.

Theo phương án khác, pha lỏng liên tục là chất lỏng không nước. Theo phương án khác, pha lỏng liên tục là chất lỏng về cơ bản không thể trộn lẫn với nước, không chứa nước. Chất lỏng không nước, không trộn lẫn được với nước có thể được chọn từ các sản phẩm chưng cất dầu mỏ, dầu thực vật, dầu silicon, dầu thực vật được metyl hóa, hydrocacbon parafin tinh chế, alkyl lactat, dầu khoáng, alkyl amit, alkyl axetat, và hỗn hợp của chúng.

Theo phương án khác, pha liên tục bao gồm chất lỏng không chứa nước, về cơ bản có thể trộn lẫn với nước. Chất lỏng không chứa nước, có thể trộn lẫn với nước có thể được chọn từ nhóm bao gồm propylen cacbonat, etylen glycol, dietylen glycol, trietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, tripropylen glycol, butylen glycol, hexylen glycol, polyetylen glycol có khối lượng phân tử lên đến khoảng 800, di(propylen glycol) metyl ete axetat, propylen glycol diaxetat, trietyl photphat, etyl lactat, gama-butyrolacton, propanol, rượu tetrahydrofurfuryl, N-metyl pyrrolidon, dimetyl lactamit và hỗn hợp của chúng.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật sẽ hiểu rõ rằng lượng nước và bản chất cũng như lượng chất lỏng không nước trộn lẫn được với nước hoặc chất tan tan trong nước có thể thay đổi để tạo ra các chất lỏng có nước trộn lẫn thích hợp để dùng trong pha liên tục a) và các lượng này có thể được xác định mà không cần thực nghiệm phức tạp. Theo một phương án, pha liên tục có nước bao gồm từ 5 đến 95% khối lượng, tốt hơn là từ 30 đến 90% khối lượng, etylen glycol với lượng còn lại là nước. Theo phương án khác, pha liên tục có nước bao gồm từ 5 đến 95% khối lượng, tốt hơn là từ 30 đến 90% khối lượng, glyxerol với lượng còn lại là nước.

Theo một phương án, chế phẩm cô phân tán lỏng theo sáng chế bao gồm hỗn hợp GM, mỗi chế phẩm chứa một hoặc nhiều hơn một hóa chất (ví dụ, hoạt chất hóa nông). Mỗi loại trong số (các) hóa chất được chứa trong GM pha phân tán giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi hạt pha phân tán tương ứng có thể tùy ý bao gồm chất nền polyme khác nhau như được mô tả ở trên. Tùy ý, mỗi pha phân tán tương ứng có thể có cỡ hạt khác nhau.

Theo một phương án, chế phẩm cô phân tán lỏng theo sáng chế bao gồm pha phân tán ở dạng các hạt polyme lơ lửng, được phân chia mịn bao gồm chất rắn dạng keo ở bề mặt bên ngoài của chúng và chứa ít nhất một hoạt chất hóa nông.

Các ưu điểm của chế phẩm cô phân tán lỏng (ví dụ nhũ tương gel) theo sáng chế bao gồm: tính ổn định bảo quản trong thời gian dài, nhiều chất hóa nông ở các trạng thái vật lý khác nhau có thể được kết hợp thuận tiện trong dung dịch phân tán của các hạt tương thích với nhau; cải thiện độ bám dính với các bề mặt có khả năng khô chất lỏng đọng; giảm khả năng gây hại cây trồng do sự hiện diện của dung môi hoặc các chất gây độc thực vật khác; cải thiện độc tính cấp tính; có thể xử lý đơn giản

cho người sử dụng vì pha loãng được thực hiện với nước, hoặc chất mang chất lỏng khác, để điều chế các hỗn hợp sử dụng; các chế phẩm này có thể dễ dàng được tái huyền phù hoặc tái phân tán chỉ với một lượng nhỏ khuấy động và không dễ bị kết tụ khi pha loãng với các dung dịch phân bón để điều chế các hỗn hợp sử dụng. Thuật ngữ "ổn định trong bảo quản" như được sử dụng ở đây có nghĩa là chế phẩm đã cho có Dv50 thay đổi ít hơn khoảng 20% trong khoảng thời gian 6 tháng ở 70°F.

Hoạt chất hóa nông

Thuật ngữ "hoạt chất hóa nông" để chỉ các hóa chất và chế phẩm sinh học, như đã được mô tả trong tài liệu này, có tác dụng diệt, ngăn ngừa hoặc kiểm soát sự sinh trưởng của các loài gây hại không mong muốn, như, thực vật, côn trùng, chuột, vi sinh vật, tảo, nấm, vi khuẩn, và loại tương tự (như các hoạt chất diệt loài gây hại). Thuật ngữ này cũng có thể áp dụng cho các hợp chất có tác dụng như các tá dược để đẩy mạnh việc hấp thu và phát tán các hoạt chất khác. Thuật ngữ này cũng có thể áp dụng cho các hợp chất kiểm soát sinh trưởng thực vật theo cách mong muốn (ví dụ các chất điều tiết sinh trưởng thực vật), cho hợp chất mà bắt chước các phản ứng kháng được kích hoạt hệ thống tự nhiên được tìm thấy trong các loài thực vật (ví dụ, chất kích hoạt thực vật) hoặc cho hợp chất làm giảm phản ứng độc thực vật cho một loại thuốc diệt cỏ (ví dụ chất an toàn). Nếu có nhiều hơn một chất có mặt, các hoạt chất hóa nông có mặt độc lập về lượng có tác dụng sinh học khi chế phẩm được pha loãng, nếu cần, trong thể tích thích hợp của chất mang lỏng, ví dụ, nước, và được sử dụng cho đích nhắm đến, ví dụ, tán lá của cây hoặc vị trí trồng chúng.

Ví dụ về các hoạt chất hóa nông thích hợp để sử dụng trong pha liên tục a) hoặc pha phân tán b) theo sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở: thuốc diệt nấm như azoxystrobin, benzovindiflupyr, clothalonil, xyproconazol, xyprodinil, difenoconazol, fenpropidin, fludioxonil, mandipropamid, mefenoxam, paclobutrazol, picoxystrobin, propiconazol, pyraclostrobin, sedaxan, tebuconazol, thiabendazol và trifloxystrobin; thuốc diệt cỏ như axetochlor, alachlor, ametryn, anilofos, atrazin, azafenidin, benfluralin, benfuresat, bensulit, benzfendizon, benzofenap, bixyclopyron, bromobutit, bromofenoxim, bromoxynil, butaclorua, butaf, butiridat, butamifham carlo, butaf, butamifham, chlorthal-dimetyl, chlorthiamid, xinidon-etyl, xinmetylin, clomazon, clomeprop, cloransulam-metyl, xyanazin, xycloat, desmedipham, desmetryn, diclobenil, diflufenican, dimepiperat, dimetachlor, dinometametryn,

dimetametryn, dinamphen, dithiopyr, EPTC, esprocarb, etalfluralin, etofumesat, etobenzanid, fenoxaprop-etyl, fenoxaprop-P-etyl, fentrazamit, flamprop-metyl, flamprop-M-isopropyl, fluazolat, flochloralin, flufenaxet-pentamazin, flurenol, fluridon, flurtamon, fluthiaxet-metyl, indanofan, isoxaben, isoxaflutol, lenaxil, linuron, mefenaxet, mesotrion, metamitron, metazach Lor, metabenzthiazuron, metyldymron, metobenzuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, molinat, naproanilit, napropamit, neburon, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, pentipnox, pirit, phenmedimezon, phenfluorif piperophos, pretilachlor, prodiamin, profluazol, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propazin, propham, propisochlor, propyzamit, prosulfocarb, pydiflumetofen, pyraflufen-etyl, pyrazogyl, pyrazolynat, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridat, pyriminobac-metyl, quinclorac, siduron, simazin, simetryn, S-metolachlor, sulcotrion, sulfentrazon, tebutam, tebuthiuron, terbaxil, terbumeton, terbutylazin, terbutryn, thenylchlor, thiazopyr, thidiazimin, thiobencarb, tiocarbazil, triallat, trietazin, trifluralin, và vernolat; chất an toàn thuốc diệt cỏ như benoxacor, dichlormid, fenchlorazol-etyl, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen-etyl, mefenpyr; kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, sulfonium hoặc cation amoni của mefenpyr; mefenpyr-dietyl và oxabetrinil; thuốc trừ sâu như abamectin, clothianidin, xyantraniliprol, xyanthraniliprol, emamectin benzoat, gama xyhalothrin, imidacloprid, xyhalothrin và các chất đồng phân đối quang của nó như lambda xyhalothrin, tefluthrin, permethrin, resmethrin và thiamethoxam; thuốc diệt tuyến trùng như fosthiazat, fenamiphos và aldicarb.

Theo một phương án, các hoạt chất trong pha liên tục có thể là ở trạng thái dung dịch, nhũ tương, vi nhũ tương, vi nang hoặc hạt hoặc hạt mịn. Trong bối cảnh của sáng chế, hạt mịn là hạt đủ nhỏ hơn kích thước của GM của pha phân tán, sao cho nhiều (ít nhất là 10) hạt hoạt chất nằm trong mỗi hạt của pha phân tán, ngược lại hạt không mịn là hạt chỉ hơi nhỏ hơn kích thước của GM của pha phân tán, sao cho mỗi hạt polyme chỉ chứa một ít hạt hoạt chất.

Các khía cạnh khác theo sáng chế bao gồm phương pháp ngăn ngừa hoặc chống lại sự lây nhiễm sinh vật gây hại vào các loài thực vật, và điều hòa sinh trưởng thực vật bằng cách pha loãng một lượng chế phẩm cô với chất mang lỏng thích hợp, như nước hoặc phân bón lỏng, và sử dụng cho thực vật, cây gỗ, động vật hoặc nơi trồng khi

cần. Các chế phẩm theo sáng chế cũng có thể được kết hợp vào hệ thống chảy liên tục với nước trong thiết bị phun gắn vào, để không cần bể chứa sản phẩm pha loãng.

Các chế phẩm cô phân tán lỏng có thể được chứa thuận tiện trong thùng chứa mà từ đó chúng được rót hoặc bơm ra hoặc chất mang lỏng được thêm vào đó trước khi sử dụng.

Nếu hoạt chất hóa nông dạng rắn có mặt, hoạt chất dạng rắn này có thể được nghiền đến kích thước hạt mong muốn trước khi phân tán vào nhựa có thể polyme hóa (các monome, oligome, và/hoặc các tiền polyme, vv.) sẽ tạo thành GM. Chất rắn có thể được nghiền trong trạng thái khô khi dùng máy nghiền khí hoặc thiết bị thích hợp khác nếu cần, để đạt được kích thước hạt mong muốn. Cỡ hạt có thể là cỡ hạt Dv50 từ khoảng 0,2 đến khoảng 20 micromet, thích hợp là từ khoảng 0,2 đến khoảng 15 micromet, thích hợp hơn là từ khoảng 0,2 đến khoảng 10 micromet.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “lượng có hiệu lực hóa nông” nghĩa là lượng hoạt chất hóa nông kiểm soát bất lợi hoặc làm thay đổi các loài gây hại đích hoặc điều hòa sinh trưởng thực vật (PGR). Ví dụ, trong trường hợp thuốc diệt cỏ, “lượng có hiệu quả diệt cỏ” là lượng thuốc diệt cỏ đủ để kiểm soát hoặc làm thay đổi tăng trưởng cây. Các hiệu lực kiểm soát hoặc làm thay đổi bao gồm mọi sự sai lệch khỏi phát triển tự nhiên, ví dụ như, diệt, làm chậm, làm cháy lá, gây bạch tạng, làm còi cọc và tương tự. Thuật ngữ cây để chỉ tất cả các bộ phận vật lý của cây, bao gồm hạt giống, cây giống, cây non, rễ, củ, thân, cành, lá và quả. Trong trường hợp thuốc diệt nấm, thuật ngữ “thuốc diệt nấm” nghĩa là chất có thể tiêu diệt hoặc ức chế chủ yếu sự tăng trưởng, sự tăng sinh, phân chia, sinh sản, hoặc lây lan của nấm. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “lượng có hiệu quả diệt nấm” hoặc “lượng có hiệu quả kiểm soát hay giảm nấm” liên quan đến hợp chất diệt nấm là lượng có thể tiêu diệt hoặc ức chế chủ yếu sự tăng trưởng, phát triển, phân chia, sinh sản, hoặc lây lan của một số nấm đáng kể. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “thuốc trừ sâu”, “thuốc diệt tuyến trùng” hoặc “thuốc diệt ve bét” nghĩa là chất có thể tiêu diệt hoặc ức chế chủ yếu sự tăng trưởng, phát triển, sinh sản, hoặc lây lan của côn trùng, tuyến trùng hoặc ve bét, tương ứng. Một “lượng có hiệu quả” của thuốc trừ sâu, thuốc diệt giun tròn hoặc thuốc diệt bọ ve là lượng có thể tiêu diệt hoặc kiểm chế chủ yếu sự tăng trưởng, phát triển, sinh sản, lây lan của một số lượng lớn các loài côn trùng, giun tròn hoặc bọ ve.

Theo một khía cạnh, khi được sử dụng ở đây, "điều hòa sinh trưởng (thực vật)", "chất điều hòa sinh trưởng thực vật", PGR, "việc điều hòa" hay "sự điều hòa" bao gồm các đáp ứng cây trồng sau đây; ức chế sự kéo dài tế bào, ví dụ giảm chiều cao thân cây và khoảng cách giống, tăng cường vách thân, do đó tăng chống đổ; tăng trưởng nhỏ gọn ở cây cảnh để sản xuất thương mại các cây chất lượng được cải thiện; thúc đẩy đậu quả tốt hơn; tăng số lượng nụ hoa nhằm tăng năng suất; thúc đẩy quá trình lão hóa của sự hình thành mô tạo điều kiện cho quả rụng; làm rụng lá vườn ươm và bụi cây và cây cảnh cho kinh doanh đặt hàng qua thư vào mùa thu; rụng lá cây để làm gián đoạn chuỗi nhiễm ký sinh trùng; đẩy nhanh quá trình chín, trên quan điểm lập trình thu hoạch bằng cách giảm thu hoạch một đến hai lần thu hoạch và làm gián đoạn chuỗi thực phẩm cho côn trùng có hại.

Theo một khía cạnh khác, "điều hòa sinh trưởng (thực vật)", "chất điều hòa sinh trưởng thực vật", "PGR", "việc điều hòa" hoặc "sự điều hòa" cũng bao gồm việc sử dụng chế phẩm như được định nghĩa theo sáng chế để tăng năng suất và/hoặc nâng cao sức sống của cây nông nghiệp. Theo một phương án của sáng chế, các hợp phần sáng chế được sử dụng để cải thiện khả năng chịu đựng đối với các yếu tố gây áp lực như nấm, vi khuẩn, virus và/hoặc côn trùng và các yếu tố gây áp lực như áp lực nhiệt, áp lực dinh dưỡng, áp lực lạnh, áp lực khô hạn, áp lực UV và/hoặc áp lực muối của cây nông nghiệp.

Việc lựa chọn tỷ lệ áp dụng liên quan đến việc cung cấp một mức mong muốn của hoạt chất diệt sinh vật hại đối với chế phẩm theo sáng chế là thông thường đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật. Tỷ lệ áp dụng sẽ phụ thuộc vào các yếu tố như mức độ áp lực của dịch hại, tình trạng của thực vật, điều kiện thời tiết và sinh trưởng cũng như hoạt tính của các hoạt chất hóa nông và hạn chế bất kỳ về tỷ lệ nhân áp dụng.

Các phương án

Sáng chế cũng đề cập đến các chế phẩm hóa nông dạng nhũ tương gel bao gồm

a) pha lỏng có ngược, liên tục, tùy ý có thể bao gồm ít nhất một hoạt chất hóa nông; và

b) ít nhất một pha phân tán bao gồm các hạt polyme được điều chế từ nhựa có thể lưu hóa được hoặc polyme hóa được hoặc polyme dẻo nhiệt hóa rắn được và bao

gồm chất rắn dạng keo ở bề mặt bên ngoài của chúng, trong đó độ cứng của các hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa, và trong đó các hạt này có ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó.

Một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm phun loăng có nước để chống lại sinh vật hại hoặc điều hòa sinh trưởng của thực vật tại vị trí bao gồm

a) pha nước liên tục bao gồm chất mang lỏng thích hợp, như nước hoặc phân bón lỏng, với lượng đủ để thu được nồng độ cuối mong muốn của mỗi hoạt chất trong hợp phần phun;

b) ít nhất một pha phân tán bao gồm các hạt polyme được điều chế từ nhựa có thể lưu hóa được hoặc polyme hóa được hoặc polyme dẻo nhiệt hóa rắn được và bao gồm chất rắn dạng keo ở bề mặt bên ngoài của chúng, trong đó độ cứng của các hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa, và trong đó các hạt có ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó; và

c) tùy ý, ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân tán, được hòa tan, được tạo huyền phù, được vi nhũ hóa và/hoặc được nhũ hóa trong chất mang lỏng.

Theo phương án khác, sáng chế đề cập đến chế phẩm thuốc trừ sinh vật hại và/hoặc PGR loăng để phun ở thể tích cực thấp (ULV) bao gồm:

a) pha liên tục bao gồm dung môi mang có điểm bốc cháy khoảng 55°C với lượng đủ để thu được nồng độ cuối mong muốn của mỗi hoạt chất trong hợp phần ULV composition;

b) ít nhất một pha phân tán bao gồm các hạt polyme được điều chế từ nhựa có thể lưu hóa được hoặc polyme hóa được hoặc nhựa dẻo nhiệt có thể hóa rắn được và bao gồm chất rắn dạng keo ở bề mặt bên ngoài của chúng, trong đó độ cứng của các hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa và trong đó các hạt có ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp chống lại hoặc ngăn ngừa sinh vật hại các sản phẩm thu hoạch của thực vật có ích hoặc điều hòa sinh trưởng của những cây đó, phương pháp này bao gồm:

1) xử lý khu vực mong muốn, như cây, các bộ phận của cây hoặc địa điểm trồng chúng bằng hợp phần đặc bao gồm:

a) pha lỏng lỏng liên tục, tùy ý bao gồm ít nhất một hoạt chất hóa nông, và cũng có thể bao gồm ít nhất một thành phần axit hoặc bazơ;

b) ít nhất một pha phân tán bao gồm các hạt polyme được điều chế từ nhựa có thể lưu hóa được hoặc polyme hóa được hoặc nhựa dẻo nhiệt có thể hóa rắn được và bao gồm chất rắn dạng keo ở bề mặt bên ngoài của chúng, trong đó độ cứng của các hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa và trong đó các hạt có ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó; hoặc là

2) pha loãng chế phẩm cô, nếu cần, trong chất mang thích hợp, như nước, phân bón lỏng hoặc dung môi mang có điểm bốc cháy trên 55°C, với lượng đủ để thu được nồng độ cuối cùng mong muốn của từng hoạt chất hóa nông; và sau đó xử lý khu vực mong muốn, như cây, các bộ phận của cây hoặc khu vực của chúng bằng dung dịch phun loãng hoặc chế phẩm ULV.

Thuật ngữ thực vật dùng để chỉ tất cả các bộ phận vật chất của cây, bao gồm hạt, cây con, cây non, rễ, củ, thân, hoa, cuống, tán lá và quả. Thuật ngữ nơi trồng để chỉ nơi cây đang trồng hoặc dự định trồng.

Chế phẩm theo sáng chế phù hợp với tất cả các phương pháp áp dụng thường được sử dụng trong nông nghiệp, ví dụ như bón trước, bón sau, sau thu hoạch và phủ hạt. Các hợp phần theo sáng chế thích hợp để áp dụng trước hoặc sau nảy mầm cho khu vực trồng cây.

Các chế phẩm theo sáng chế cũng thích hợp để chống lại và/hoặc ngăn ngừa sinh vật hại trên các sản phẩm thu hoạch của thực vật có ích hoặc để điều hòa sinh trưởng của những cây đó. Theo một số phương án, chế phẩm này có thể được áp dụng theo phương pháp bất kỳ được sử dụng thông thường, bao gồm phun, nhỏ giọt và tạo bắc. Một ưu điểm của GM của các chế phẩm theo sáng chế là kích thước nhỏ của chúng cho phép phủ đều thân cây và lá nơi khoảng cách giữa các hạt của chế phẩm là nhỏ. Do đó, chế phẩm này có hiệu quả hơn trong việc tiếp xúc với sinh vật hại thực vật.

Các sản phẩm thu hoạch của thực vật có ích được ưu tiên bao gồm cây cải dầu, ngũ cốc như ngô, lúa mạch, yến mạch, lúa mạch đen và lúa mì, bông, đậu nành, củ cải đường, trái cây, quả mọng, quả hạch, rau, hoa, cây, cây bụi và cỏ. Các thành phần được dùng trong hợp phần theo sáng chế có thể được áp dụng theo nhiều cách khác

nhau đã biết đối với người có kinh nghiệm trong kỹ thuật, ở các nồng độ khác nhau. Tỷ lệ áp dụng các hợp phần phụ thuộc vào loại cụ thể của các loài gây hại được kiểm soát, mức độ kiểm soát cần thiết, và thời gian và phương pháp áp dụng.

Cây trồng cũng được hiểu là bao gồm cả những loại cây trồng có khả năng chống chịu với thuốc diệt cỏ hoặc các loại thuốc diệt cỏ (ví dụ: ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCase và chất ức chế HPPD) bằng các phương pháp nhân giống thông thường hoặc bằng kỹ thuật thiết kế di truyền. Ví dụ về cây trồng có khả năng chống chịu với imidazolinon, ví dụ imazamox, bằng các phương pháp nhân giống thông thường là cây cải dầu mùa hè Clearfield® (canola). Ví dụ về các loại cây trồng có khả năng chịu thuốc diệt cỏ bằng các phương pháp thiết kế di truyền bao gồm các giống ngô kháng glyphosat và glufosinat được bán trên thị trường với tên thương mại RoundupReady® và LibertyLink®.

Cây trồng mùa vụ cũng được hiểu là các cây mà được làm cho kháng côn trùng gây hại bằng phương pháp thiết kế di truyền, ví dụ ngô Bt (kháng sâu đục thân ngô châu Âu), bông Bt (kháng bọ vòi voi hại quả bông) và cũng như khoai tây Bt (kháng bọ khoai tây). Các ví dụ về ngô Bt là các giống ngô lai Bt 176 của NK® (Syngenta Seeds). Độc tố Bt là protein mà được tạo thành tự nhiên bởi vi khuẩn đất *Bacillus thuringiensis*. Ví dụ về chất độc, hoặc cây chuyển gen có thể tổng hợp chất độc như vậy, được mô tả trong EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 và EP-A-427 529. Ví dụ về các cây trồng chuyển gen chứa một hoặc nhiều gen mã hóa tính kháng thuốc diệt côn trùng và biểu hiện một hoặc nhiều độc tố là KnockOut® (ngô), Yield Gard® (ngô), NuCOTIN33B® (bông), Bollgard® (bông), NewLeaf® (khoai tây), NatureGard® và Protexcta®. Cây trồng mùa vụ hoặc vật liệu hạt của chúng có thể vừa kháng chất diệt cỏ và, đồng thời, kháng việc cho côn trùng ăn (các sự kiện chuyển gen "xếp chồng"). Ví dụ, hạt có thể có khả năng biểu hiện protein Cry3 diệt côn trùng trong khi cùng lúc đó chống chịu glyphosat.

Cây trồng mùa vụ cũng được hiểu là bao gồm cây trồng mà thu được bằng phương pháp tạo giống hoặc phương pháp thiết kế di truyền thông thường và chứa các tính trạng sản phẩm (ví dụ, độ ổn định bảo quản được cải thiện, giá trị dinh dưỡng cao hơn và hương vị được cải thiện).

Các cây trồng hữu dụng khác bao gồm thảm cỏ, ví dụ như trong bãi chơi golf, bãi cỏ, công viên và lề đường, hoặc mảng cỏ phát triển thương mại, và cây cảnh như cây hoa hoặc cây bụi.

Khu vực trồng là vùng đất mà cây trồng đã mọc hoặc đã gieo hạt của những cây trồng đó và cả những vùng đất dự định trồng những cây đó.

Các hoạt chất khác như thuốc diệt cỏ, chất điều hòa sinh trưởng thực vật, thuốc diệt tảo, thuốc diệt nấm, diệt khuẩn, diệt virus, thuốc trừ sâu, thuốc diệt ve bét, thuốc diệt tuyến trùng hoặc diệt nhuễn thể có thể có trong các chế phẩm theo sáng chế hoặc có thể được thêm vào dưới dạng đối tác trộn bẻ với chế phẩm này.

Các chế phẩm theo sáng chế có thể bao gồm thêm các chất phụ gia trợ khác. Các chất phụ gia như vậy bao gồm các chất làm đặc, chất hỗ trợ dòng chảy, chất phân tán, chất nhũ hoá, tác nhân làm ướt, chất chống tạo bọt, chất diệt vi sinh vật, chất bôi trơn, chất độn, các tác nhân kiểm soát rửa trôi, chất hỗ trợ lắng đọng, tá dược, chất làm chậm bay hơi, tác nhân chống đông lạnh, các tác nhân có mùi thu hút côn trùng, tác nhân chống UV, nước hoa, và tương tự. Chất làm đặc có thể là một hợp chất hòa tan hoặc có thể trương trong nước, chẳng hạn, ví dụ như, các polysacarit của xanthan (ví dụ, các anionic heteropolysacarit như RHODOPOL® 23 (Xanthan Gum)(Rhodia, Cranbury, NJ)), các alginat, guar hoặc xeluloza; các đại phân tử tổng hợp, như các polyme trên cơ sở xeluloza biến tính, các polycarboxylat, bentonit, montmorillonit, hectonit, hoặc atapulgite. Tác nhân chống đông lạnh có thể là, ví dụ như, etylen glycol, propylen glycol, glyxerol, dietylen glycol, sacaroza, các muối tan trong nước như natri clorua, sorbitol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, ure, hoặc các hỗn hợp của chúng. Các chất chống tạo bọt tiêu biểu là dầu silicon, polydialkylsiloxan, đặc biệt là polydimethylsiloxan, este floaliphatic hoặc axit perfluoralkylphosphonic/perfluoralkylphosphonic hoặc muối của chúng và hỗn hợp của chúng. Các chất chống tạo bọt thích hợp là các polydimethylsiloxan, như Dow Corning® Antifoam A, Antifoam B hoặc Antifoam MSA. Các chất chống vi sinh vật điển hình bao gồm 1,2-benzisothiazolin-3-one, có thể mua được dưới tên PROXEL® GXL (Arch Chemicals). Các chất hoạt động bề mặt thông thường chỉ có thể có mặt ở nồng độ thấp do khả năng hình thành các mixen trong pha nước, vì các mixen này chiết dung môi, chất làm dẻo và/hoặc thành phần hoạt tính từ GM. Do đó, mặc dù các chất hoạt động bề mặt thông thường rất hữu ích để kiểm soát độ nhớt của các dung

dịch phân tán GM, nhưng ở nồng độ cao hơn, chúng có khả năng chiết các thành phần từ các hạt và làm mất đi các ưu điểm của chúng. Do đó, các chế phẩm theo sáng chế có thể không chứa các chất hoạt động bề mặt thông thường ở nồng độ cao hơn nồng độ mà chúng tạo thành các mixen, nồng độ này được gọi là nồng độ mixen tới hạn (CMC). Vì lý do này, các chất phân tán polyme không mixen được ưu tiên sử dụng để kiểm soát độ nhớt của các chất phân tán GM. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt thông thường tạo thành mixen là etoxylat rượu mạch thẳng và phân nhánh và este axit của chúng, etoxylat tristyryl-phenol và este axit của chúng, alkyl-phenol etoxylat và este axit của chúng, alkyl-aryl sulfonat mạch thẳng hoặc phân nhánh như dodecyl-benzen sulfonat, etoxylat axit béo, alkyl amin etoxylat, copolyme khối của etylen oxit và các oxit alkylen (propylen-, butylen-) cao hơn. Ví dụ về chất phân tán polyme không mixen bao gồm polyvinylpyrrolidon homopolyme có khối lượng phân tử từ 15 đến 120kDa, copolyme ngẫu nhiên polyvinylpyrrolidon-vinyl axetat, lignosulfonat, chất ngưng tụ ure-fomandehit sulfonat hóa, copolyme styren acrylic, polyme lược với khung alkyl và chuỗi bên của axit polyacrylic, polyvinylpyrrolidon alkyl hóa, và các chất phân tán không tạo nhũ hóa nói chung khác.

Chất phân tán đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật và việc lựa chọn chất phân tán như vậy sẽ có nhiều yếu tố khác nhau phụ thuộc vào chế phẩm nhất định. Các chất phân tán được ưu tiên, như đã nêu ở trên, bao gồm nhưng không bị giới hạn ở, polyvinylpyrrolidon homopolyme có khối lượng phân tử từ 15 đến 120kDa, copolyme ngẫu nhiên polyvinylpyrrolidon-vinyl axetat, lignosulfonat, chất ngưng tụ ure-fomandehit sulfonat hóa, copolyme styren acrylic, polyme tổ hợp với khung alkyl và chuỗi bên của axit polyacrylic, polyvinylpyrrolidon đã alkyl hóa và các chất phân tán không nhũ hóa nói chung khác.

Các chế phẩm theo sáng chế có thể được trộn với phân bón và vẫn duy trì tính ổn định của chúng.

Các chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng trong các phương pháp nông nghiệp thông thường. Ví dụ như, các hợp phần theo sáng chế có thể được trộn với nước và/hoặc phân bón và có thể được áp dụng trước nảy mầm và/hoặc sau nảy mầm cho nơi trồng mong muốn bằng phương tiện bất kỳ, như chẳng hạn như bề phun trên máy bay, thiết bị tưới, thiết bị phun trực tiếp, thùng phun đeo vai, thùng tắm gia súc,

thiết bị nông nghiệp được sử dụng trong phun trên mặt đất (ví dụ, bình phun cần dài, bình phun tay), và tương tự. Vị trí mong muốn có thể là đất, cây, và tương tự.

Ngoài ra, sáng chế còn bao gồm một phương pháp xử lý hạt giống hoặc mầm cây, bao gồm bước cho các hạt giống hoặc mầm cây nói trên tiếp xúc với chế phẩm theo sáng chế. Sáng chế có thể được áp dụng cho hạt giống hoặc cây mầm ở bất kỳ trạng thái sinh lý nào, vào bất kỳ thời điểm nào giữa lúc thu hoạch hạt và gieo hạt; trong hoặc sau khi gieo hạt; và/hoặc sau khi nảy mầm. Ưu tiên là hạt giống hoặc cây mầm ở trạng thái đủ bền để không bị hoặc thiệt hại tối thiểu, bao gồm cả thiệt hại vật lý hoặc thiệt hại sinh học, trong quá trình xử lý. Chế phẩm có thể được áp dụng cho hạt giống hoặc cây mầm bằng cách sử dụng máy và kỹ thuật phủ hoặc ép viên thông thường, như: kỹ thuật tăng sôi, phương pháp máy nghiền con lăn, máy xử lý hạt giống tĩnh và máy phủ trống. Hạt giống hoặc cây mầm có thể được định cỡ trước khi phủ. Sau khi phủ, hạt hoặc mầm cây thường được làm khô và sau đó được chuyển đến máy định cỡ để định cỡ. Quy trình này đã được biết đến trong lĩnh vực. Theo một số phương án, chế phẩm theo sáng chế được áp dụng dưới dạng thành phần của lớp phủ hạt giống hoặc cây mầm. Các hạt đã qua xử lý cũng có thể được bọc bằng một lớp màng phủ bên ngoài để bảo vệ lớp phủ. Các lớp phủ quá mức như vậy đã được biết đến trong lĩnh vực này và có thể được áp dụng bằng cách sử dụng các kỹ thuật phủ màng tang trống và tăng sôi thông thường.

Nằm trong phạm vi của sáng chế là các phương pháp khác nhau để sản xuất GM pha phân tán chứa các hóa chất, được mô tả theo cách trong đó các hóa chất này là các hoạt chất nông nghiệp. Mỗi phương pháp tạo ra một pha phân tán bao gồm GM có độ cứng của các hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó và một chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt.

Phương pháp thứ nhất bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể liên kết ngang thích hợp (bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng), tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

2. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán; và

3. tạo ra sự liên kết ngang hoặc hóa cứng hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang, và sau đó tùy ý tẩm chất tạo dẻo, để tạo ra các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của các hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với ít nhất một hoạt chất hóa nông phân bố trong đó, và một chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt.

Phương pháp thứ hai về cơ bản giống với phương pháp thứ nhất, ngoại trừ việc chất cô phân tán bao gồm dưới dạng chất lỏng không chứa nước, là nhựa polyme hóa được thay vì nhựa liên kết ngang. Thay vì phản ứng lưu hóa ở bước 3, các hạt pha phân tán được tạo thành bằng phản ứng polyme hóa, do đó pha phân tán thu được bao gồm các hạt polyme dẻo nhiệt chứ không phải là các hạt polyme rắn nhiệt.

Phương pháp thứ ba bao gồm các bước sau:

1. hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng không chứa nước bao gồm ít nhất một polyme có thể hóa rắn thích hợp được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi, và một hoặc nhiều chất tạo dẻo tùy chọn;

2. nhũ hóa dung dịch nói trên thành chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất tạo dẻo; và

3. thực hiện làm bay hơi dung môi dễ bay hơi bằng cách đun nóng nhũ tương đến nhiệt độ khoảng 30-120°C trong khoảng 0,1-10 giờ, và tùy ý sau đó thấm vào chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó, và một chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt.

Phương pháp điều chế thứ tư bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không chứa nước bao

gồm sự nóng chảy của ít nhất một polyme dẻo nhiệt hóa rắn được thích hợp và tùy ý là chất hóa dẻo;

2. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên vào chất lỏng có nước được đun nóng đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất làm dẻo; và

3. làm nguội nhũ tương, và tùy ý sau đó tẩm chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó, và một chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt.

Trong các tình huống hoạt chất có thể hòa tan hoặc trộn lẫn với chất hóa dẻo, mỗi phương pháp biến thể ở trên có thể được cải biến để hoạt chất được thêm vào sau bước lưu hóa, đông đặc hoặc chiết dung môi từ các giọt nhũ tương lỏng, để hoạt chất được hấp thụ hoặc hòa tan vào GM sau khi hình thành thay vì hiện diện trong chất cô phân tán ban đầu. Bốn ví dụ về phương pháp của những GM này bao gồm các phương pháp sau đây.

Phương pháp thứ nhất bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể liên kết ngang thích hợp (bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng), tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

2. nhũ hóa chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước này vào trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán;

3. thực hiện liên kết ngang hoặc lưu hóa hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang được, và sau đó tùy ý hấp thụ chất làm dẻo, để tạo ra nhũ tương bao gồm các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

4. bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

Phương pháp thứ hai về cơ bản giống với phương pháp thứ nhất, ngoại trừ việc chất cô phân tán bao gồm dưới dạng chất lỏng không chứa nước, là nhựa polyme hóa được thay vì nhựa liên kết ngang. Thay vì phản ứng lưu hóa ở bước 3, các hạt pha phân tán được tạo thành bằng phản ứng polyme hóa, do đó pha phân tán thu được bao gồm các hạt polyme dẻo nhiệt chứ không phải là các hạt polyme rắn nhiệt.

Phương pháp thứ ba bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất lỏng không chứa nước bao gồm ít nhất một polyme có thể hóa rắn được thích hợp được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi và một hoặc nhiều chất hóa dẻo tùy chọn;

2. nhũ hóa chất lỏng không có nước vào trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất hóa dẻo;

3. thực hiện làm bay hơi dung môi dễ bay hơi bằng cách đun nóng nhũ tương đến nhiệt độ khoảng 30-120°C trong khoảng 0,1-10 giờ, và tùy ý sau đó thấm vào chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt rắn và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

4. bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

Phương pháp điều chế thứ tư bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất lỏng không chứa nước có thể lưu hóa được bao gồm sự nóng chảy của ít nhất một polyme dẻo nhiệt có thể hóa rắn được thích hợp và tùy ý chất hóa dẻo;

2. nhũ hóa chất lỏng có thể lưu hóa được có nước vào trong chất lỏng có nước được gia nhiệt đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất làm dẻo; và

3. làm nguội nhũ tương, và tùy ý sau đó hấp thụ chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt trong nhũ tương và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

Theo phương án khác, mỗi phương pháp nêu trên có thể được cải biến để hoạt chất được bổ sung trước bước lưu hóa, hóa rắn hoặc chiết dung môi từ các giọt nhũ tương lỏng cũng như sau bước lưu hóa, hóa rắn hoặc chiết dung môi từ các giọt nhũ tương lỏng, sao cho hoạt chất bổ sung hoặc các hoạt chất bổ sung được hấp thụ hoặc được hòa tan vào GM sau khi hình thành. Các hoạt chất này có thể là giống nhau hoặc khác nhau. Bốn ví dụ về phương pháp của những GM này bao gồm các phương pháp sau đây.

Phương pháp thứ nhất bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể liên kết ngang thích hợp (bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng), tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

2. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán; và

3. thực hiện liên kết ngang hoặc lưu hóa hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang được, và sau đó tùy ý hấp thụ chất làm dẻo, để tạo ra nhũ tương bao gồm các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa với ít nhất một hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

4. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

Phương pháp thứ hai về cơ bản giống với phương pháp thứ nhất, ngoại trừ việc chất cô phân tán bao gồm dưới dạng chất lỏng không chứa nước, là nhựa polyme hóa

được thay vì nhựa liên kết ngang. Thay vì phản ứng lưu hóa ở bước 3, các hạt pha phân tán được tạo thành bằng phản ứng polyme hóa, do đó pha phân tán thu được bao gồm các hạt polyme dẻo nhiệt chứ không phải là các hạt polyme rắn nhiệt.

Phương pháp thứ ba bao gồm các bước sau:

1. hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng không chứa nước bao gồm ít nhất một polyme có thể hóa rắn thích hợp được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi, và một hoặc nhiều chất tạo dẻo tùy chọn;

2. nhũ hóa dung dịch nói trên thành chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất tạo dẻo;

3. thực hiện làm bay hơi dung môi dễ bay hơi bằng cách đun nóng nhũ tương đến nhiệt độ khoảng 30-120°C trong khoảng 0,1-10 giờ, và tùy ý sau đó thấm vào chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt rắn với ít nhất một hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

4. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

Phương pháp điều chế thứ tư bao gồm các bước sau:

1. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không chứa nước bao gồm sự nóng chảy của ít nhất một polyme dẻo nhiệt hóa rắn được thích hợp và tùy ý là chất hóa dẻo;

2. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên vào chất lỏng có nước được đun nóng đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất làm dẻo; và

3. làm nguội nhũ tương, và tùy ý sau đó hấp thu chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt với ít nhất một thành phần hoạt tính nông nghiệp được phân bố trong đó, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

4. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

Theo một phương án, chất cô phân tán được điều chế bằng cách:

a. hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng không chứa nước (hỗn hợp trộn trước) bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể lưu hóa được hoặc polyme hóa được thích hợp (bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng), tùy ý, chất làm cứng, chất hóa dẻo, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp;

b. nhũ hóa dung dịch hoặc huyền phù nói trên thành chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng này cũng chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể tùy ý chứa chất hóa dẻo, chất làm cứng thích hợp nhất định, chất xúc tác hoặc chất khơi mào có khả năng khuếch tán vào phân tán các giọt nhựa chưa lưu hóa hoặc chưa polyme hóa; và

c. thực hiện liên kết ngang, lưu hóa hoặc polyme hóa hỗn hợp nhựa, và sau đó tùy ý tẩm chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme nhựa rắn nhiệt được lưu hóa hoặc dẻo nhiệt được polyme hóa có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân phối trong đó và một chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt, và sau khi lưu hóa sẽ phân tán trong chất lỏng nước.

Theo một phương án, chất cô phân tán được điều chế bằng cách thêm chất hóa cứng qua pha liên tục, sau khi nhũ tương Pickering được hình thành, do đó, hỗn hợp trộn trước pha phân tán không có khả năng lưu hóa. Theo cách khác, chất hóa rắn phản ứng rất chậm thứ nhất có thể được dùng trong chất cô phân tán, và sau đó chất hóa rắn lưu hóa nhanh thứ hai, chất gia tốc hoặc xúc tác có thể được thêm vào qua pha liên tục. Các tác nhân thứ hai này được thêm vào pha liên tục sau khi pha phân tán được nhũ hóa, vì vậy chúng cần được chọn là có thể trộn lẫn trong pha liên tục. Các chất làm cứng có thể trộn lẫn với nước lưu hóa nhanh thích hợp bao gồm dietylen triamin, trietylen tetramin, xylen diamin, polyetylen glycol diamin, isophoron diamin và polyoxypropylen diamin. Các hỗn hợp chất hóa rắn cũng có thể được dùng cho linh hoạt hơn.

Theo một phương án, chất cô phân tán được điều chế bằng cách thêm hỗn hợp trộn trước của pha phân tán vào hỗn hợp trộn trước của pha liên tục, trong đó:

1) hỗn hợp trộn trước của pha phân tán được điều chế bằng cách trộn với máy trộn cắt trượt cao: ít nhất một hoạt chất hóa nông, ít nhất một monome nhựa có thể lưu hóa được hoặc polyme hóa được thích hợp, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng, chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp;

2) hỗn hợp trộn trước của pha liên tục được điều chế bằng cách trộn bằng máy trộn có lực cắt thấp: chất lỏng có nước với chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương.

Các hỗn hợp thu được của hỗn hợp pha phân tán trộn trước và hỗn hợp pha liên tục trộn trước được khuấy trong điều kiện cắt trượt cao trong khoảng thời gian thích hợp để tạo thành nhũ tương Pickering và sau đó được gia nhiệt hoặc phơi sáng hoặc các điều kiện bức xạ điện từ khác (UV, vi sóng), nếu cần, để polyme hóa pha phân tán. Tốc độ cắt trượt và thời gian nhũ hóa có thể được xác định dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, được hướng dẫn bởi các quan sát sau: nếu tốc độ cắt trượt quá thấp, nhũ tương và các hạt nền polyme thu được tương đối thô và có thể lớn hơn mong muốn; nếu tốc độ biến dạng thay vào đó lại quá cao hoặc thời gian quá lâu, chất keo ổn định nhũ tương cuối cùng bị rút hết khỏi pha liên tục nên mọi bề mặt phân cách mới giữa các pha phân tán và liên tục thực sự không được bảo vệ, đến thời điểm này, xảy ra kết tụ nhanh hoặc keo tụ không đồng nhất pha phân tán và nhũ tương Pickering trở nên không đồng nhất.

Theo một phương án, hỗn hợp của hỗn hợp pha phân tán trộn trước và hỗn hợp pha liên tục trộn trước được khuấy trong điều kiện cắt trượt cao trong 5 đến 10 phút và được gia nhiệt đến nhiệt độ từ khoảng 30 đến 120°C trong khoảng từ 0,1 đến 10 giờ để thực hiện phản ứng lưu hóa.

Theo một phương án, chất cô phân tán được điều chế bằng cách:

a. hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng không chứa nước bao gồm ít nhất một polyme thích hợp được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi;

b. nhũ hóa dung dịch này thành chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng này cũng chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương (Pickering); và

c. thực hiện làm bay hơi dung môi dễ bay hơi bằng cách đun nóng nhũ tương đến nhiệt độ khoảng 30-120° C trong khoảng 0,1-10 giờ để tạo ra các hạt nhựa dẻo nhiệt có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với ít nhất một hoạt chất hóa nông được phân bố trong đó và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt, và chúng được phân tán trong chất lỏng có nước. Nếu cần, có thể thêm chất lỏng vào pha liên tục để thay thế chất lỏng bị mất trong quá trình bay hơi.

Các loại nhựa polyme hóa được ưu tiên sử dụng để điều chế các hạt polyme của pha phân tán bao gồm các chất rắn nhiệt như nhựa epoxy, nhựa phenolic, nhựa aminoplast, nhựa polyeste, polyacrylat, polyme phân hủy sinh học, polyuretan và polyure. Nhựa epoxy được đặc biệt ưu tiên. Tổ hợp của các loại nhựa này cũng có thể được sử dụng để đạt được khả năng trộn lẫn với các thành phần khác của pha phân tán và để kiểm soát động học polyme hóa.

Các loại nhựa polyme hóa thích hợp khác để sử dụng trong việc điều chế các hạt polyme của pha phân tán bao gồm nhựa dẻo nhiệt như styren, metyl metacrylat và acrylic. Tổ hợp của các loại nhựa này cũng có thể được sử dụng để đạt được khả năng trộn lẫn với các thành phần khác của pha phân tán.

Các polyme dẻo nhiệt được ưu tiên sử dụng bao gồm các polyme của nhựa dẻo nhiệt được mô tả ở trên, cũng như các polyme như xenluloza axetat, polyacrylat, polycaprolacton và axit polylactic.

Phản ứng polyme hóa có thể được bắt đầu bằng nhiệt, bằng cách bổ sung các chất lưu hóa hóa học và/hoặc chất xúc tác hoặc bằng cách chiếu xạ thích hợp như bức xạ có thể nhìn thấy, tia UV, vi sóng hoặc bức xạ điện từ khác, bức xạ chùm điện từ hoặc siêu âm để tạo ra các dạng phản ứng như gốc hoặc ion.

Các monome thích hợp cho sáng chế bao gồm các monome vinylaromatic, như styren, α -methylstyren, divinylbenzen và các loại tương tự, este của axit mono- và dicarboxylic không no về mặt s_p, β -monoetylen, đặc biệt là các este của axit acrylic, như etyl acrylat, n-butyl acrylat, trimetylolpropan triacrylat, pentaerythritol triacrylat và các este của axit metacrylic, như etyl metacrylat, n-butyl metacrylat, n-hexyl

methacrylat và loại tương tự. Ngoài ra, các monome thích hợp là các este vinyl và este allyl của axit cacboxylic béo, ví dụ vinyl axetat và vinyl propionat, vinyl halogenua, như vinyl clorua và vinyliden clorua, các diolefin liên hợp, như butadien và isopren. Ví dụ về các monome không no thích hợp cũng bao gồm acrylamit, metacrylamit, acrylonitril, metacrylonitril, N-vinylformamit và N-vinylpyrrolidon, và cả axit acrylic, axit metacrylic, axit styrenesulfonic và axit vinylphosphonic.

Các ví dụ bổ sung về các polyme thích hợp để sử dụng trong điều chế GM theo sáng chế bao gồm phenol, ure, melamin, epoxit, silicon, polyisocyanat, polyamin và polyuretan, polycarbonat, polyalkylenterephtalat, polyphenylen oxit, polysulfon, polyimit, polyeteimit, polyhydrocap alkanolat, polyesteramit và axit polylactic. Ngoài ra, polyme sinh học hoặc nhựa phân hủy sinh học có thể được sử dụng có nguồn gốc từ các vật liệu tự nhiên như thực vật, tảo, vi sinh hoặc động vật, bao gồm dầu thực vật hoặc tảo, lignin, axit humic, glycoprotein, protein, polypeptit, polysacarit, xenluloza hoặc hemixenluloza, và các loại tương tự.

Đối với các epoxy, tất cả các mono-, di- và polyepoxit monome thông thường, tiền polyme hoặc hỗn hợp của chúng đều là nhựa epoxy thích hợp cho việc thực hiện sáng chế này. Theo một phương án, các nhựa epoxy thích hợp là các nhựa lỏng ở nhiệt độ thường. Các di- và polyepoxit có thể là các hợp chất béo, vòng béo hoặc thơm. Các ví dụ điển hình về các hợp chất này là các diglycidyl ete của bisphenol A, glyxerol hoặc resorxinol, các glycidyl ete và β -metylglycidyl ete của các diol hoặc polyol béo hoặc vòng béo, bao gồm các hợp chất của bisphenol A được hydro hóa, etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, dietylen glycol, polyetylen glycol, polypropylen glycol, glyxerol, trimetylolpropan hoặc 1,4-dimetylolxyclohexan hoặc của 2,2-bis(4-hydroxyxyclohexyl)propan, các glycidyl ete của di- và polyphenol, điển hình là resorxinol, 4,4'-dihydroxydiphenylmetan, 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propan, novolak và 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)etan. Các ví dụ khác là các hợp chất N-glycidyl, bao gồm các hợp chất diglycidyl của etylen ure, 1,3-propylen ure hoặc 5-dimetylhydantoin hoặc của 4,4'-metylen-5,5'-tetrametyldihydantoin, hoặc các chất như triglycidyl isoxyanurat hoặc các epoxy có thể phân hủy sinh học/có nguồn gốc sinh học (như các chất gốc dầu thực vật).

Các hợp chất glycidyl khác quan trọng trong kỹ thuật là các glycidyl este của cacboxylic axit, đặc biệt là các di- và polycacboxylic axit. Các ví dụ điển hình là các

glycidyl este của axit succinic, axit adipic, axit azelaic, axit sebacic, axit phthalic, axit terephthalic, axit tetra và hexahydrophthalic, axit isophthalic hoặc axit trimellitic hoặc của các chất polyme hóa một phần, ví dụ các axit béo được dime hóa.

Ví dụ điển hình của các polyepoxit khác với các hợp chất glycidyl là các diepoxit của vinylxyclohexen và dicyclopentadien, 3-(3',4'-epoxyxyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro[5.5]undecan, 3',4'-epoxyxyclohexylmetyl este của 3,4-epoxyxyclohexancarboxylic axit, butadien diepoxit hoặc isopren diepoxit, các dẫn xuất linoleic được epoxit hóa hoặc polybutadien được epoxit hóa.

Các nhựa epoxy thích hợp là các diglycidyl ete hoặc các diglycidyl ete cải biến của các phenol dihydric hoặc rượu dihydric aliphatic có 2 đến 4 nguyên tử cacbon, ưu tiên là các diglycidyl ete hoặc các diglycidyl ete cải biến của 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan và bis(4-hydroxyphenyl)metan hoặc hỗn hợp của các nhựa epoxy này.

Các chất hóa cứng nhựa epoxy thích hợp để thực hiện sáng chế này có thể là chất hóa cứng nhựa epoxy thích hợp bất kỳ, điển hình là được chọn từ các amin bậc một và bậc hai và các sản phẩm cộng của chúng, xyanamit, dixyandiamit, axit polycarboxylic, các anhydrit của axit polycarboxylic, các polyamin, polyamit, polysulfua, mercaptan, polyamino-amit, các đa sản phẩm cộng của các amin và polyepoxit và polyol.

Các loại hợp chất amin khác nhau (mono, di hoặc polyamin) có thể được dùng làm chất hóa cứng như các amin béo (dietylen triamin, polyoxypropylen triamin v.v.), các amin vòng béo (isophoron diamin, aminoetyl piperazin hoặc diaminocyclohexan v.v.), hoặc các amin thơm (diamino diphenyl metan, xylen diamin, phenylen diamin v.v.). Các amin bậc một và bậc hai nói chung có thể dùng làm tác nhân hóa rắn, trong khi các amin bậc ba thường có tác dụng như chất xúc tác.

Mặc dù chất hóa cứng epoxy thường là các amin, nhưng vẫn tồn tại các tùy chọn khác và những chất này sẽ mang lại sự linh hoạt hơn để thích ứng với các hóa chất có thể không ổn định hoặc hòa tan khi có mặt của amin, hoặc cho phép đạt được một khoảng tỷ lệ lưu hóa rộng hơn.

Ví dụ, các chất hóa cứng thích hợp khác là các anhydrit của axit polycarboxylic, điển hình là phthalic anhydrit, nadic anhydrit, metylnadic anhydrit,

metyltetrahydrophthalic anhydrit, metylhexahydrophthalic anhydrit và, ngoài ra, tetrahydrophthalic anhydrit và hexahydrophthalic anhydrit.

Đối với sáng chế, các polyme epoxy nhất định được ưu tiên. Polyme epoxy ưu tiên là các sản phẩm được polyme hóa từ một hoặc nhiều monome epoxy được ưu tiên và một hoặc nhiều chất hóa cứng amin được ưu tiên. Các monome epoxy được ưu tiên bao gồm: xyclohexandimetanol diglyxidyl ete, neopentyl glycol diglyxidyl ete, 1,4-butanediol diglyxidyl ete, bisphenol A diglyxidyl ete, resorxinol diglyxidyl ete, glyxerol diglyxidyl ete, polyetylen glycol diglyxidyl ete, polypropylenglycol diglyxidyl ete, 3,4-epoxyxyclohexylmetyl 3,4-epoxyxyclohexancacboxylat, diglyxidyl 1,2-xyclohexandiacboxylat, isosorbit diglyxidyl ete, và 1,6-hexandiol diglyxidyl ete. Chất hóa cứng amin được ưu tiên bao gồm: Polyoxypropylen diamin, polyoxypropylen triamin, polyoxyetylen diamin, N-aminoetyl-piperazin, trimetyl-1,6-hexandiamin, isophoron diamin, *N,N*-dimetyl-1,3-diaminopropan, dietylen triamin, *N,N'*-dimetyletylenlendiamin và hexametylenlendiamin.

Các chất xúc tác thích hợp như amin bậc ba, borontriflorua, monoetylamin, imidazol, trietanolamin, aminoetylpiiperazin, tri(dimetylaminometyl)phenol, bis(dimetylaminometyl)phenol và dixyandiamit có thể được tùy chọn sử dụng để tăng tốc phản ứng lưu hóa epoxy.

Chất rắn dạng keo

Theo sáng chế, chất ổn định nhũ tương keo Pickering thuộc bất kỳ loại nào có thể được sử dụng để ổn định nhũ tương trước bước làm rắn pha phân tán thành nền polyme, bất kể loại chất nền polyme nào, trong đó pha phân tán chứa hóa chất như hoạt chất hóa nông.

Cụ thể hơn, các chất rắn, như silic dioxit và đất sét, đã được biết đến trong tài liệu để sử dụng làm chất điều chỉnh độ nhớt trong các hợp chất hóa nông để ức chế sự lắng đọng do trọng lực hoặc tách kem bằng cách tạo thành mạng lưới hoặc gel trong suốt pha liên tục, do đó làm tăng độ nhớt cắt trượt thấp, và làm chậm sự chuyển động của các hạt nhỏ, các mixen hoạt động bề mặt hoặc các giọt nhũ tương. Thay vào đó, chất rắn dạng keo theo sáng chế đóng vai trò ổn định các giọt chứa monome nhựa trong quá trình lưu hóa bằng cách hấp phụ vào mặt phân cách lỏng-lỏng tạm thời, do đó tạo thành rào cản xung quanh các giọt lưu hóa để các giọt lưu hóa tiếp xúc hoặc lân

cận không thể đông tụ lại, không phân biệt các giọt lưu hóa đã đông lại ở dạng trầm tích hay lớp kem. Các chất rắn dạng keo cũng giúp ngăn ngừa GM không đông tụ trong điều kiện ứng suất như được quan sát thấy khi chất hóa dẻo được hấp thụ vào các dung dịch phân tán latec thông thường. Có thể phân biệt hai chức năng khác nhau - biến đổi lưu biến hoặc ổn định nhũ tương và phân tán, bằng một thử nghiệm chức năng như mô tả dưới đây. Hiệu quả của chất rắn dạng keo trong việc làm ổn định nhũ tương của các giọt polyme lưu hóa phụ thuộc vào cỡ hạt, hình dạng hạt, nồng độ hạt, khả năng thấm ướt của hạt và tương tác giữa các hạt. Chất rắn dạng keo phải đủ nhỏ để chúng có thể phủ lên bề mặt của các giọt polyme lỏng lưu hóa phân tán và các giọt lỏng lưu hóa này phải đủ nhỏ để sử dụng trong các thiết bị ứng dụng thông thường. Các hạt polyme cuối cùng (và do đó, chất rắn dạng keo) cũng cần phải đủ nhỏ để tạo ra sự phân bố sản phẩm đồng đều có thể chấp nhận được tại vị trí đích. Chất rắn dạng keo cũng phải có ái lực đủ với cả chất lỏng tạo thành pha phân tán và pha liên tục để chúng có thể hấp phụ vào bề mặt phân cách lỏng-lỏng tạm thời và do đó ổn định nhũ tương trong quá trình lưu hóa. Có thể dễ dàng đánh giá đặc tính thấm ướt, hình dạng hạt và sự phù hợp đối với ổn định nhũ tương kiểu Pickering bằng cách điều chế chế phẩm đối chứng thiếu chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương. Trong trường hợp này, các giọt polyme lỏng lưu hóa kết hợp lại và tạo thành một khối hợp nhất thay vì phân tán các hạt polyme.

Theo một phương án, chất rắn dạng keo có đường kính cỡ hạt trung vị theo trọng số được đo bằng kính hiển vi điện tử quét là 0,001 - 2,0 micromet, đặc biệt là 0,5 micromet hoặc nhỏ hơn, đặc biệt hơn là 0,1 micromet hoặc nhỏ hơn.

Nhiều loại vật liệu rắn có thể được sử dụng làm chất ổn định dạng keo để điều chế dung dịch phân tán theo sáng chế bao gồm muối than, oxit kim loại, hydroxit kim loại, cacbonat kim loại, sunfat kim loại, polyme, silic dioxit, mica và đất sét. Các chất ổn định dạng keo thích hợp không hòa tan trong bất kỳ pha lỏng nào có trong quá trình điều chế chế phẩm cô. Nếu hoạt chất hóa nông có độ hòa tan thấp thích hợp trong bất kỳ chất lỏng nào được sử dụng để pha loãng chế phẩm cuối cùng, và trong cả hai pha lỏng liên tục và (tạm thời), thì dưới khoảng 100 ppm ở nhiệt độ phòng, và có thể được điều chế ở dạng hạt có cỡ hạt thích hợp, và có các đặc tính thấm ướt phù hợp cho giao diện lỏng-lỏng tạm thời như đã mô tả ở trên, thì hoạt chất này cũng có thể đóng vai trò là chất ổn định dạng keo. Ví dụ về vật liệu vô cơ dạng hạt là các hợp chất oxy của ít

nhất một trong số canxi, magie, nhôm và silic (hoặc các dẫn xuất của các vật liệu đó), như silic dioxit, silicat, đá cẩm thạch, đất sét và bột talc. Các vật liệu vô cơ dạng hạt có thể có trong tự nhiên hoặc được tổng hợp trong các lò phản ứng. Vật liệu vô cơ dạng hạt có thể là khoáng chất được chọn từ, nhưng không bị giới hạn ở, cao lanh, bentonit, alumin, đá vôi, bôxít, thạch cao, magie cacbonat, canxi cacbonat (ở dạng xay hoặc kết tủa), đá trân châu, dolomit, diatomit, huntit, magnesit, boehmit, sepiolit, palygorskit, mica, vermiculit, ilit, hydrotalxit, hectorit, halloysit và gibbsit. Đất sét thích hợp khác (ví dụ, aluminosilicat) bao gồm các loại đất bao gồm các nhóm kaolinit, montmorillonit hoặc ilit của khoáng sét. Các ví dụ cụ thể khác là attapulgit, laponit và sepiolit. Các polyme làm keo tụ các chất keo (như xanthan trong trường hợp keo cao lanh) cũng có thể cải thiện độ ổn định của nhũ tương Pickering. Các polyme khác thích hợp làm chất rắn dạng keo bao gồm các polyme hình sao liên kết ngang như các polyme được ví dụ trong tài liệu Saigal et al. [Trishna Saigal, Alex Yoshikawa, Dennis Kloss, Masanari Kato, Patricia Lynn Golas, Krzysztof Matyjaszewski, Robert D. Tilton "Stable emulsions with thermally responsive microstructure and rheology using poly(ethylene oxide) star polymers as emulsifiers", *Journal of Colloid and Interface Science* 394 (2013) 284–292].

Loại và lượng chất rắn dạng keo được chọn để tạo ra sự ổn định vật lý có thể chấp nhận được của chế phẩm trong quá trình lưu hóa, polyme hóa, bay hơi dung môi hoặc các quá trình hóa rắn polyme khác. Chất rắn dạng keo cũng phải có một lượng để tạo cho chế phẩm phân tán ổn định. Thuật ngữ "phân tán ổn định" như được sử dụng ở đây nghĩa là dưới kính hiển vi quang học, các hạt về cơ bản là hình cầu tròn (ở dạng huyền phù) và khi pha loãng có thể nhận biết được với nhau. Điều này có thể được xác định dễ dàng bởi người có kỹ năng trong kỹ thuật bằng cách ước lượng thông thường của hàng loạt các hợp phần có các lượng khác nhau của thành phần này. Ví dụ, khả năng ổn định thành phần của chất rắn keo có thể được xác minh bằng cách chuẩn bị mẫu thử với chất rắn keo và có thể khẳng định rằng nhũ tương của các giọt là ổn định và không có biểu hiện kết tụ. Kết tụ thể hiện bằng sự hình thành các giọt lớn có thể thấy bằng mắt thường, và cuối cùng là bằng sự hình thành lớp monome lỏng, polyme tan chảy hoặc dung dịch polyme trong chế phẩm. Tính ổn định vật lý của chế phẩm trong và sau khi lưu hóa, quá trình polyme hóa, bay hơi dung môi hoặc quá trình hóa

rắn polyme khác được chấp nhận nếu không thấy rõ sự kết tụ đáng kể và GM hiện diện dưới dạng phân tán.

Ví dụ, theo một phương án, chất rắn dạng keo được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 80%, đặc biệt là từ 4 đến 50% khối lượng của pha phân tán. Có thể sử dụng hỗn hợp chất rắn dạng keo.

Chất hóa dẻo

Các đặc tính cơ học yêu cầu của sáng chế có thể đạt được bằng một hoặc tổ hợp các phương tiện. Theo một số phương án, chất hóa dẻo được sử dụng. Chất hóa dẻo là các phân tử tương đối nhỏ, không phản ứng (dưới 1000 Da) hòa tan một phần các phân tử polyme để cho phép chuyển động của các phân đoạn, do đó tạo ra tính linh hoạt và giảm độ cứng của nền polyme tổng thể. Chất hóa dẻo rất đa dạng về mặt hóa học và thay đổi tùy theo chất nền polyme được đề cập, cần thiết có thể trộn lẫn với bất kỳ monome nào và chất nền polyme cuối cùng. Chất hóa dẻo có thể được thêm vào monome hoặc polyme trước khi hình thành GM, hoặc chúng có thể được thêm vào pha liên tục sau khi các hạt nền polyme được hình thành. Theo các phương án khác, loại polyme được sử dụng để tạo chế phẩm có thể tạo ra các đặc tính cơ học mong muốn. Việc chọn các polyme có các đoạn tương đối dài (hơn khoảng 5 độ dài liên kết) giữa các vị trí có tiềm năng liên kết ngang giữa các phân tử, sao cho các đoạn này có độ dài bền ngắn (nhỏ hơn độ dài đoạn) và xu hướng thấp hình thành miền giống tinh thể được tổ chức do đó mang lại tính linh hoạt cho chất nền polyme tổng thể. Theo các phương án khác, một số hoặc tất cả các monome hoặc copolyme được sử dụng có thể thay vì là đa chức năng để cho phép phân nhánh hoặc liên kết ngang của chất nền polyme, có mức độ chức năng thấp hơn để trong quá trình phản ứng lưu hóa, các monome này làm giảm tổng mật độ liên kết ngang, do đó tạo ra vi hạt chất nền polyme có độ cứng từ 0,001 MPa đến 6 MPa. Trong trường hợp chất nền polyme epoxy rắn nhiệt liên kết ngang, phương pháp ưu tiên để giảm mật độ liên kết ngang bao gồm trộn mono-glycidyl-ete với poly-glycidyl-ete thông thường và/hoặc trộn một hoặc nhiều mono-amin bậc một, mono- hoặc di-amin bậc hai với chất hóa cứng amin bậc một hai, ba hoặc nhiều chức thông thường. Các mono-epoxit được ưu tiên cụ thể là butyl glycidyl ete, 2-ethylhexyl glycidyl ete, t-butyl glycidyl ete, phenyl glycidyl ete, o-cresyl glycidyl ete, C12-C14 alkyl glycidyl ete, octylen oxit, allyl glycidyl ete, styadexylren oxit phenol glycidyl ete và dầu đậu nành được epoxy hóa.

Theo một số phương án nhất định của sáng chế, việc bao gồm chất hóa dẻo cụ thể sẽ không cần thiết để có được độ cứng mong muốn của hạt. Bằng cách lấy ví dụ, và không giới hạn, chính hoạt chất hóa nông có thể có các đặc tính hóa học và vật lý khiến việc bao gồm chất hóa dẻo là không cần thiết, hoặc cho phép chính hoạt chất hoạt động như một chất hóa dẻo. Các thành phần khác của hạt polyme cũng có thể gây ra hiệu ứng/chức năng tương tự.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau minh họa một số biểu hiện khác theo sáng chế nhưng không dùng để hạn chế phạm vi của sáng chế. Nếu không có chỉ định khác đi, trong suốt bản mô tả này và các yêu cầu bảo hộ, các tỷ lệ phần trăm là theo khối lượng.

Ví dụ 1: Điều chế chế phẩm nhũ tương hạt gel:

Nạp tất cả các thành phần của pha dầu như được liệt kê trong Bảng 1 vào cốc, sau đó trộn bằng cách cắt trượt nhẹ cho đến khi chúng tạo thành pha dầu đồng nhất và trong suốt. Trong cốc riêng, nạp các thành phần của pha nước, tiếp theo là đồng nhất hóa bằng máy trộn cắt trượt cao. Thêm pha dầu đã trộn trước vào pha nước, tiếp theo là cắt trượt bằng máy trộn UltraTurrax (đường kính 0,5 in², 10k vòng/phút) cho đến khi thu được cỡ hạt mục tiêu (10 μ m). Polyme hóa nhũ tương monome ở nhiệt độ cao (80°C) từ 7 đến 15 giờ. Có thể thêm chất phân tán và chế phẩm được cắt trượt bằng máy trộn răng cưa cho đến khi nó trở thành chất lỏng có thể chảy được.

Bảng 1: Chế phẩm nhũ tương hạt gel tefluthrin với chất làm dẻo

		% khối lượng
pha dầu	Tefluthrin	18,5
	200 Nồng độ thơm	11,3
	Neopentyl diglycidyl ete (CAS 17557-23-2)	8,1
		1,77
	Trimethyl hexan diamin (CAS 25620-58-0)	1,77
	Huntsman Jeffamine D400	0,6

	Trietanol amin	
pha nước	Nước máy	46,56
	2% Pregel	2
	MOX80 sol khí	1,4
	Propylen glycol	4
chất phân tán	Agnique NSC11 NL	4

Ví dụ 2: Điều chế nhũ tương hạt gel với AI khác nhau và chất keo khác nhau

Nhũ tương gel theo sáng chế có thể được điều chế bao gồm các AI khác nhau và các chất keo khác nhau để ổn định hóa các monome ở trạng thái nhũ tương trong quy trình mà được sử dụng để điều chế pha phân tán. Ví dụ, nhũ tương gel được điều chế theo các phương pháp được mô tả trong Ví dụ 1, sử dụng các thành phần được liệt kê trong Bảng 2 được trình bày dưới đây:

Bảng 2: Chế phẩm nhũ tương hạt gel fludioxonil

		% khối lượng
pha dầu	Fludioxonil	14,10
	150 thơm	5,28%
	Araldite DY-N (CAS 17557-23-2)	5,18
	Resorxinol diglyxidyl ete (CAS 101-90-6)	5,18
	n-octyl amin	5,19
	Huntsman Jeffamine D230 (CAS 9046-	0,27

	10-0)	
pha nước	Nước máy	50,77
	2% Pregel	7,56
	RLO 7645 đất sét	6,48
chất phân tán	Agrimer 60L	1,00

Ví dụ 3: Điều chế các nhũ tương hạt gel không có chất làm dẻo

Nhũ tương gel theo sáng chế cũng có thể được điều chế mà không có chất hóa dẻo. Ví dụ, nhũ tương gel được điều chế theo các phương pháp được mô tả trong Ví dụ 1, sử dụng các thành phần được liệt kê trong Bảng 3:

Bảng 3: Chế phẩm nhũ tương dạng hạt gel fludioxonil không có chất làm dẻo

		% khối lượng
pha dầu	Fludioxonil	14,38
	Araldite DY-N (CAS 17557-23-2)	6,72
	Resorxinol diglycidyl ete (CAS 101-90-6)	6,72
	n-octyl amin	6,76
	Huntsman Jeffamine D230 (CAS 9046-10-0)	0,34
pha nước	Nước máy	50,02
	2% Pregel	7,60
	RLO 7645 đất sét	6,45

chất phân tán	Agrimer 60L	1,00
------------------	-------------	------

Ví dụ 4: Kết hợp nhiều AI trong chất nền polyme:

Nhũ tương gel theo sáng chế có thể kết hợp nhiều hơn một AI. Ví dụ, nhũ tương gel được điều chế tương tự như phương pháp được mô tả trong Ví dụ 1, sử dụng các thành phần được liệt kê trong Bảng 4 được trình bày dưới đây:

Bảng 4: Công thức nhũ tương hạt gel fludioxonil/sedaxan/mefenoxam

		% khối lượng
pha dầu	Fludioxonil	3,7
	Sedaxan	3,7
	Mefenoxam	11,0
	Resorxinol diglycidyl ete (CAS 101-90-6)	8,7
	Huntsman Jeffamine D400 (CAS 9046-10-0)	7,9
	Huntsman Jeffamine D2000 (CAS 9046-10-0)	5,2
pha nước	Nước máy	45,9
	2% Pregel	6,9
	RLO 7645 đất sét	6,0
chất phân tán	Morwet D425	1,0

Ví dụ 5: Cải thiện độ an toàn cho cây trồng với hiệu quả diệt nấm được duy trì của nhũ tương hạt gel

Hai chế phẩm benzovindiflupyr được bào chế để so sánh độc tính thực vật (% thiệt hại) và hiệu quả diệt nấm (% kiểm soát) của hai chế phẩm này. Chế phẩm đầu tiên được bào chế dưới dạng chất cô có thể nhũ hóa được, và chế phẩm thứ hai là chế phẩm nhũ tương gel theo sáng chế. Các chế phẩm so sánh được áp dụng với tỷ lệ tương đương 4x (1x = 13,07 oz chất cô có thể nhũ hóa được/mẫu Anh = 40,3 g AI/mẫu Anh) cho cây bí bơ vào khoảng ba tuần sau khi trồng. Xếp hạng độc tính đối với thực vật và hiệu quả diệt nấm được thực hiện bốn ngày sau khi sử dụng. Kết quả của các thử nghiệm như vậy được trình bày trong Bảng 5. Bất ngờ và ngoài mong đợi là, chế phẩm theo sáng chế cung cấp vừa thiệt hại 0% đối với cây trồng, vừa duy trì sự kiểm soát dịch hại 100%.

Bảng 5

Thực vật #	Chất cô nhũ hóa được benzovindiflupyr		Nhũ tương gel benzovindiflupyr	
	% Thiệt hại	% Kiểm soát	% Thiệt hại	% Kiểm soát
1	22	100	0	100
2	35	100	0	100
3	28	100	0	100

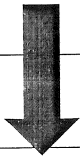
Ví dụ 6: Cải thiện độ bền mưa của chế phẩm theo sáng chế

Sáu chế phẩm hóa nông bao gồm difenoconazol được điều chế để so sánh các đặc tính bám dính. Chất cô hỗn dịch bao gồm difenoconazol được bán dưới tên thương mại Quadris®Top đã được sử dụng cho các mục đích so sánh. Sáu chế phẩm hóa nông được điều chế dưới dạng chế phẩm nhũ tương gel với độ mềm của hạt tăng dần như được trình bày trong bảng 6b. Độ cứng được đo bằng kỹ thuật máy đo độ cứng nano. Các nhũ tương gel được điều chế theo bảng 6a, với tỷ lệ khác nhau của neopentyl diglycidyl ete và resorxinol diglycidyl ete để điều chỉnh độ cứng.

Bảng 6a

		% khối lượng
pha dầu	Difenoconazol	14,74
	200 thơm	19,14
	Neopentyl diglycidyl ete (CAS 17557-23-2)	0 – 6,8
	Trimetyl hexan diamin (CAS 25620-58-0)	2,19
	Resorxinol diglycidyl ete (CAS 101-90-6)	0 – 6,49
pha nước	Nước máy	39,85
	2% gel gồm xantham	3,35
	Cao lanh	7
	Propylen glycol	5
chất phân tán	Agrimer 60L, 50%	0,65

Bảng 6b

Chế Phẩm	Độ cứng (MPa)	
GM 1	4,350	Ít mềm nhất
GM 2	0,194	
GM 3	0,134	
GM 4	0,091	

GM 5	0,001	Mềm nhất
GM 6	Không có	Chất lỏng nhớt

Ví dụ 6a, 6b: Quadris®Top và sáu nhũ tương gel được áp dụng cho lá đậu tương. Mô phỏng mưa được áp dụng bằng cách sử dụng các thông số sau: vòi quạt phẳng (TeeJet 11008 EVS) để tạo thành giọt lớn, cường độ phun: 0,8 g mỗi phút, chiều cao vòi phun: 20 in, tốc độ máy phun: 3 mph. Trước khi mô phỏng, cốc có mỏ được đặt trong buồng để định lượng lượng mưa. Mô phỏng mưa hoàn thành sau khi lá nhận được lượng mưa 1 cm. Sau đó, lá được làm khô trong một giờ trước khi lấy mẫu để phân tích lưu difenoconazol.

Ví dụ 6a:

Bảng 7

Chế Phẩm	Ví dụ 6a về khả năng lưu difenoconazol
Quadris Top (Chất cô huyền phù)	22,07%
GM 1	33,98%
GM 3	69,26%
GM 4	68,45%
GM 5	73,65%
GM 6	70,05%

Ví dụ 6b:

Bảng 8

Chế Phẩm	Ví dụ 6b về khả năng lưu
----------	--------------------------

	difenoconazol
Quadris Top (Chất cô huyền phù)	25,24%
GM 1	28,76%
GM 2	51,58%
GM 3	57,96%
GM 4	68,53%
GM 5	51,04%
GM 6	40,36%

Ví dụ 6c (trung bình của 6a và 6b):

Bảng 9

Chế Phẩm	Trung bình Ví dụ về 6c về khả năng lưu difenoconazol
Quadris Top (Chất cô huyền phù)	23,66%
GM 1	31,37%
GM 2	51,58%
GM 3	63,61%
GM 4	68,49%
GM 5	62,35%

GM 6	55,21%
------	--------

Ví dụ 7: So sánh giữa tính khả thi của việc thấm một chất lỏng hữu cơ vào latec thông thường và nhũ tương gel

Các hỗn hợp sau đây, thể hiện trong Bảng 10 được điều chế từ các sản phẩm latec thương mại với chất diệt cỏ dạng lỏng kỵ nước hữu cơ S-metolachlor. Các hỗn hợp được thiết kế sao cho các chế phẩm cuối cùng sẽ chứa một lượng polyme gần như nhau.

Bảng 10

ID mẫu	Sản phẩm	Sự miêu tả	Được bổ sung latec [g]	Được bổ sung nước [g]	Được bổ sung S-metolachlor [g]
1,1	EvoVAE 401	vinyl axetat/etylen latec	90,9	59,5	50
1,2	EvoVAE 405	vinyl axetat/etylen latec	90,9	59	50
1,3	Flo Rite 1197	styren/butadien latec được pha chế với chất độn khoáng	125	25	50

Cả 3 mẫu được để trộn qua đêm, sau đó chúng là có độ nhớt thấp, phân tán latec đồng đều. Tất cả các mẫu cũng không thay đổi về mặt vật lý sau 4 tháng ở nhiệt độ môi trường. Cỡ hạt Dv50 theo tán xạ ánh sáng lần lượt là 0,43, 0,48 và 12,4 micromet. Những quan sát này cho thấy rằng trong mỗi trường hợp, S-metolachlor có thể dễ dàng được hấp thụ vào các hạt polyme bao gồm latec thông thường và các chế phẩm tạo

thành có đặc tính phân tán tốt ở các điều kiện xung quanh, như đã được bộc lộ trước đó ở các công trình nghiên cứu khác.

Mẫu trắng GM (không có hoạt chất), ID 1.4, được điều chế như sau. 24,1 g bis-phenol A diglyxidiyl ete được trộn với 11,9 g Jeffamine D-400, tức là dư lượng mol 25% của monome bis-phenol A để giảm mật độ liên kết ngang. 32g chất lỏng này được phân tán với độ cắt trượt cao vào pha nước bao gồm 38,8 g nước, 3,4 g gel xanthan 2% trong nước, 1,3 g chất ổn định cao lạnh Infilm 939 và 4,5 g glyxerol. Chế phẩm được lưu hóa ở 50C qua đêm, 0,4 g chất phân tán Agrimer 30 được thêm vào và GM thu được có cỡ hạt Dv50 bằng cách tán xạ ánh sáng có trung vị trọng số thể tích 208 micromet. Mặc dù tương đối thô, mẫu này có độ ổn định ưu việt ở các điều kiện môi trường xung quanh và vẫn là chất lỏng có thể chảy được sau 4 tháng.

Mẫu trắng GM, ID 1.4, được chia thành ba phần nhỏ 10 g, S-metolachlor được thêm vào với số lượng lần lượt là 38%, 50% và 58% và những phần nhỏ này được khuấy nhẹ nhàng trong cuối tuần. Trong mỗi trường hợp, pha phân tán đông tụ lại và tạo thành một nút cao su mềm duy nhất tương đối trong và đồng nhất. Những quan sát này cho thấy S-metolachlor đã được hấp thụ vào nhựa epoxy của mẫu trắng GM và không bị phân tán trong pha nước, nhưng các hạt polyme của GM không bị phân tán.

Ví dụ này cho thấy rằng trong khi các chế phẩm latec thông thường, trong đó latec được ổn định bằng các chất hoạt động bề mặt thông thường, có thể hấp thụ một cách hiệu quả chất lỏng nhờn và vẫn phân tán, thì không nhất thiết có thể hấp thụ chất lỏng dầu vào GM bao gồm nhựa epoxy liên kết ngang được ổn định hóa bởi chất keo Pickering ở bề mặt của nó. Lý do cho sự thất bại của quá trình hấp thụ với GM ở đây không được biết rõ ràng và không có lời giải thích nào được đưa ra; ví dụ này được trình bày như là bằng chứng cho thấy công nghệ GM và công nghệ latec được hấp thụ về cơ bản là khác nhau, các hành vi và lợi thế của một công nghệ không thể được sử dụng để đoán trước hoặc dự đoán hành vi của công nghệ kia.

Ví dụ 8: Tính ổn định vật lý của latec được hấp thụ và GM

GM được điều chế theo sáng chế với thành phần tương tự như mẫu trắng GM được mô tả ở trên trong Ví dụ 7, ID 1.4, nhưng với S-metolachlor hiện được kết hợp với các monome trước khi hình thành pha phân tán và liên kết ngang. 7,2 g bis-phenol A diglyxidiyl ete được trộn với 3,6 g Jeffamine D-400, tức là dư lượng mol 25% của

bis-phenol A để giảm mật độ liên kết ngang. Hỗn hợp monome này được chia thành hai phần nhỏ 4,5 g. Một phần được kết hợp với 10,5 g S-metolachlor và phần còn lại được kết hợp với 10,5 g dung môi Hallcomid M-8-10. 13,3 g hỗn hợp này được phân tán ở độ cắt trượt cao vào hỗn hợp gồm 17 g nước, 2 g gel xanthan 2% trong nước, và 1 g chất ổn định hóa cao lạnh Infilm 939 Pickering. Mỗi hỗn hợp được lưu hóa qua đêm ở 50°C thu được GM ID 1.5 và 1.6 chứa lần lượt là S-metolachlor hoặc Hallcomid M-8-10. Cỡ hạt Dv50 tương ứng của chúng theo tán xạ ánh sáng là 14 và 27 micromet. ID mẫu 1.5 có thể được đối chiếu với nỗ lực được mô tả ở trên để hấp thụ S-metolachlor vào mẫu trắng GM ID 1.4, mặc dù có các thành phần gần như giống nhau nhưng không tạo ra pha phân tán. Sự tương phản một lần nữa chứng tỏ sự khác biệt giữa sáng chế và các phương pháp đã biết liên quan đến việc thấm vào latec polyme.

Các chế phẩm latec được hấp thụ 1.1, 1.2 và 1.3 của Ví dụ 7 được so sánh với các chế phẩm GM 1.5 và 1.6 về độ ổn định vật lý và hiệu suất của chúng. Các mẫu được đông lạnh-rã đông theo chu kỳ 24 giờ trong hai tháng, sau đó chúng được đánh giá về khả năng chảy và sau đó được rửa qua rây mắt lưới 50. Khả năng chấp nhận đối với ứng dụng phun trong nông nghiệp yêu cầu các mẫu về cơ bản không để lại cặn trên sàng. Kết quả được thể hiện dưới đây trong Bảng 11.

Bảng 11

ID mẫu	Tình trạng vật lý	Cặn rây lưới 50
1,1	Bị đông tụ vào phích cắm cao su	Không được thử nghiệm
1,2	Dung dịch phân tán nhớt cao	Không thành công với dư lượng polyme đáng kể
1,3	Dung dịch phân tán có thể chảy	Không thành công với dư lượng polyme đáng kể
1,5	Dung dịch phân tán có thể chảy	Không

1,6	Dung dịch phân tán có thể chảy	Không
-----	--------------------------------	-------

Năm mẫu này cũng được so sánh về khả năng tương thích của chúng với các dung dịch phân bón đậm đặc thường được sử dụng trong nông nghiệp. Trong thử nghiệm này, 5 g mỗi mẫu được kết hợp trong các ống đong chia độ với 95 mL dung dịch phân bón "10-34-0", những con số này đại diện cho % khối lượng của các nguyên tố N, P, K. Sau khi để qua đêm, số lượng đảo ngược cần thiết để đồng nhất lại các hỗn hợp đã được ghi lại, và hỗn hợp thu được sau đó được rửa qua rây mắt lưới 50. Khả năng chấp nhận được yêu cầu các mẫu về cơ bản không để lại cặn trên sàng. Kết quả được thể hiện dưới đây trong Bảng 12.

Bảng 12

ID mẫu	Đảo ngược để đồng nhất hóa lại trong 10-34-0	Cặn rây lưới 50
1,1	1 phích cắm cao su lớn không thể phân tán lại được	Thất bại. Không thể rửa qua
1,2	1 phích cắm cao su lớn không thể phân tán lại được	Thất bại. Không thể rửa qua
1,3	Các chất kết tụ thô không thể được phân tán lại	Thất bại. Không thể rửa qua
1,5	2	Không
1,6	8	Không

Những quan sát này cho thấy rằng các chế phẩm latex được hấp thụ trong môi trường, mặc dù có đặc tính phân tán ban đầu tốt và ổn định ở môi trường xung quanh, nhưng có độ ổn định vật lý không thể chấp nhận được trong điều kiện ứng suất, và sau đó dễ bị đông kết lại và không phân tán được nên không thể phun được nữa được yêu

cầu của chất hóa nông. Ngược lại, các chế phẩm theo sáng chế có độ ổn định vật lý tuyệt vời trong nhiều điều kiện ứng suất có liên quan về mặt thương mại.

Ví dụ 9: Màng được tạo thành từ latex được hấp thụ, nhũ tương Pickering, vi hạt polyme cứng và GM

Nhũ tương Pickering của S-metolachlor trong dung dịch nước của glyphosat được điều chế như mô tả trong ví dụ 2 của WO2008/030753 và mẫu được ký hiệu là ID 1.7. Vi hạt polyme cứng được điều chế và ký hiệu ID 1.8 bao gồm pha phân tán của 21,2% khối lượng mefenoxam (tính theo phần trăm của toàn bộ chế phẩm), 12,2% khối lượng resorcinol diglycidyl ete và 6,6% khối lượng Jeffamine D-230 được phân tán trong 47% khối lượng nước, 6% khối lượng đất sét cao lanh và 7% khối lượng của 2% xanthan gel. Nhũ tương gel được điều chế theo Ví dụ 4 và được ký hiệu là 1.9.

0,5 mL của mỗi mẫu sau đây được đặt trên lam kính hiển vi bằng nhựa đã được cân trước, để cho phép làm khô qua đêm ở môi trường xung quanh và khối lượng được ghi lại. Một bộ lam kính được rửa trong nước chảy trong 30 giây, được làm khô và sau đó được cân. Bộ lam kính thứ hai được ngâm trong nước qua đêm, rửa sạch, sấy khô và được cân. Trước tiên, cần lưu ý rằng các mẫu 1.1 và 1.2 tạo thành màng trong suốt cực kỳ dính, như mong đợi từ các latex tạo thành màng được hóa dẻo. Độ dính của các màng này sẽ tạo ra các vấn đề nghiêm trọng nếu bất kỳ cặn khô nào của latex được hấp thụ được phép hình thành trên bề mặt nhựa.

Bảng 11

ID mẫu	Mất khối lượng trong 30 giây rửa sạch	Mất khối lượng bằng cách ngâm và rửa
1,1	0%	11%
1,2	0%	8%
1,3	0%	14%
1,7	100%	100%
1,8	96%	94%

1,9	18%	41%
-----	-----	-----

Đối với các mẫu 1.1, 1.2 và 1.3, mất khối lượng ít hơn phần trăm S-metolachlor có trong các chế phẩm, gợi ý rằng trong khi một số S-metolachlor hòa tan một phần trong nước đã hòa tan ra khỏi màng, về cơ bản không có thành phần polyme đã bị loại bỏ.

Những quan sát này cho thấy rằng các màng khô được hình thành từ latex thông thường đã được hấp thụ rất bền trên các bề mặt nhựa đến mức chúng không thể được loại bỏ một cách hiệu quả. Điều này không có gì đáng ngạc nhiên vì các latex này thường được sử dụng làm chất tạo màng trong sơn. Với sự phổ biến của bề mặt nhựa trong các thùng chứa và thiết bị nông nghiệp, điều này có nghĩa là latex được hấp thụ là không thực tế để phân phối thuốc trừ sâu và thực tế không có bất kỳ sử dụng thương mại nào sử dụng latex cho mục đích này. Cần khô sẽ tích tụ trong màng dính, làm cho thiết bị không sử dụng được và chứa dư lượng thuốc trừ sâu không mong muốn.

Ngược lại, nhũ tương Pickering thông thường, ID 1.7, cực kỳ dễ phân tán lại, và thực sự đây là một lợi thế của sáng chế đó trong các tình huống mà muốn phân tán lại. Vi hạt polyme cứng, ID 1.8, cũng dễ dàng loại bỏ khỏi bề mặt nhựa, ngay cả khi được phép tạo màng khô, bởi vì chất keo ở bề mặt của các hạt polyme không cho phép các hạt này liên kết với nhau miễn là các hạt cứng.

GM của sáng chế khá khác biệt so với những công nghệ khác. Các màng bao gồm GM theo sáng chế không bị dính khi chạm vào vì có lớp keo phủ trên các hạt polyme. Các đặc tính của chúng có thể được kiểm soát như đã được bộc lộ ở đây để có được độ kết dính trung gian mong muốn để có độ bám dính được cải thiện với các bề mặt nhưng không đến mức không thể loại bỏ cặn khô.

Ví dụ 10: Vi nang so với vi nang ổn định hóa Pickering

Vi nang và vi nang ổn định hóa Pickering thường được biết đến trong lĩnh vực này. Việc thêm chất keo Pickering vào vi nang thường được cho là sẽ làm giảm độ kết dính của vi hạt với bề mặt đã cho. Ví dụ 10-1 và 10-2 được đưa ra ở đây để hiển thị kết quả như vậy.

Ví dụ 10-1: Các vi nang polyure của s-Metolachlor với các chế phẩm nêu trong bảng 10a được điều chế theo quy trình sau. Tất cả các thành phần của pha dầu được nạp vào cốc, sau đó trộn bằng cách cắt trượt nhẹ cho đến khi chúng tạo thành pha dầu đồng nhất và trong suốt. Trong cốc riêng biệt, các thành phần của pha nước được nạp, sau đó được đồng nhất bằng máy trộn cắt trượt cao. Thêm pha dầu đã trộn trước vào pha nước, tiếp theo là cắt trượt bằng máy trộn cắt trượt cao UltraTurrax (đường kính 0,5 ino, 10k vòng/phút) cho đến khi thu được cỡ hạt mục tiêu của nhũ tương. Chất hóa cứng được thêm vào nhũ tương để tạo thành lớp vỏ polyme. Phản ứng polyme hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 14 giờ với sự khuấy nhẹ. Chất phân tán được bổ sung khi cần thiết.

Bảng 10a: Chế phẩm vi nang S-metolachlor

	Huyền phù viên nang (CS) 1		Huyền phù viên nang (CS) 2 (Được ổn định hóa Pickering)	
	Các thành phần	% khối lượng g	Các thành phần	% khối lượng g
Pha dầu	s-Metolachlor	40	s-Metolachlor	40
	Rubinat M (MDI polyme)	2,3	Rubinat M	2,3
Pha nước	Kraftsperser 1251 (natri ligno sulfonat)	1 53,3	Aerosil OX50 (silic dioxit bốc khói)	2 51,4
	Nước		nước	
Chất hóa cứng	Hexametylen diamin 30%	3,3	Hexametylen diamin 30%	3,3

chất phân tán			Kraftspere 1251	1
---------------	--	--	-----------------	---

Độ bám dính và độ bền mưa của hai chế phẩm vi nang được tiến hành trên lá vùng. Chế phẩm pha loãng (1g AI/L) được điều chế và sau đó phun lên lá. Các lá đã xử lý được làm khô trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó là mưa nhân tạo 1cm (lượng nước phun tương đương với lượng mưa 1 cm). Hoạt chất (AI) được giữ lại trên lá đã được chiết xuất và phân tích bằng HPLC. Dữ liệu trong 10b cho thấy khả năng lưu lại AI trước khi mưa. Dữ liệu trong Bảng 10c cho thấy khả năng lưu lại AI sau mưa, được biểu thị bằng phần trăm AI được phun. Trong cả hai Bảng, vi nang Pickering (CS-2) có khả năng lưu lại AI thấp hơn so với vi nang không Pickering (CS-1). Điều này cho thấy rằng bản thân hệ nhũ tương Pickering không cải thiện độ dính hoặc độ bền mưa trên bề mặt lá.

Bảng 10b: Kết quả độ lưu đối với vi nang

	CS-1	CS-2
Độ lưu S-Metolachlor ((%) trước khi mưa)	34,5	27,0

Bảng 10c: Kết quả về độ bền mưa cho vi nang

	CS-1	CS-2
Độ lưu S-Metolachlor ((%) sau mưa)	3,8	1,7

Ví dụ 10-2: Vi nang polyure tefluthrin, TFT CS-1, được điều chế theo quy trình sau. Tất cả các thành phần của pha dầu được liệt kê trong Bảng 10d được cho vào cốc, sau đó trộn bằng cách cắt trượt nhẹ cho đến khi chúng tạo thành pha dầu đồng nhất và trong suốt. Trong cốc riêng biệt, các thành phần của pha nước được nạp vào, sau đó được đồng nhất bằng máy trộn cắt trượt cao. Thêm pha dầu đã trộn trước vào pha

nước, tiếp theo là cắt trượt bằng máy trộn cắt trượt cao UltraTurrax (đường kính 0,5 in, 10k vòng/phút) cho đến khi thu được cỡ hạt mục tiêu của nhũ tương. Chất hóa cứng được thêm vào nhũ tương để tạo thành lớp vỏ polyme. Phản ứng polyme hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 14 giờ với sự khuấy nhẹ.

Bảng 10d: Thành phần vi nang tefluthrin

	TFT CS-1		Nhũ tương gel TFT	
	các thành phần	% khối lượng	các thành phần	% khối lượng
Pha dầu	Tefluthrin	14	Tefluthrin	18,5
	Shellsol A	18	200 Nồng độ thơm	11,3
	Rubinat M (MDI polyme)	5	Neopentyl diglycidyl ete (CAS 17557-23-2)	8,1
			Trimetyl hexan diamin (CAS 25620-58-0)	1,77
			Huntsman Jeffamine D400	0,6
			Trietanol amin	
Pha nước	Kraftsperser 1251 (natri ligno sulfonat)	1	Nước máy	46,56
		62	2% Pregel	2
	Nước		MOX80 sol khí	1,4
			Propylen glycol	4
Chất hóa cứng	Hexametylen diamin 30%	3,3		
			Agnique NSC11 NL	4

Độ bền mưa của vi nang và các chế phẩm nhũ tương gel theo sáng chế được tiến hành trên đĩa thủy tinh (Bảng 10e). Chế phẩm pha loãng (1g AI/L) được điều chế

và sau đó phun lên các tấm kính. Các tấm kính đã qua xử lý được làm khô trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó là mưa nhân tạo 1cm (nước phun tương đương với lượng mưa 1cm). Hàm lượng AI được duy trì trên các tấm kính được chiết xuất và phân tích bằng HPLC.

Dữ liệu trong Bảng 10e cho thấy khả năng lưu lại AI sau khi mưa được biểu thị bằng phần trăm của AI được áp dụng, trong đó nhũ tương gel TFT cho thấy độ bền mưa tốt hơn 2,5 lần so với vi nang (TFT CS-1). Kết quả chỉ ra rằng đặc tính mềm của GM có lợi cho khả năng chịu mưa.

Bảng 10e: Kết quả độ bền mưa cho vi nang so với nhũ tương gel

	TFT CS-1	Nhũ tương gel TFT
Độ lưu AI (Tefluthrin) (%) sau khi mưa	2,0	4,9

Mặc dù chỉ có một số phương án ví dụ của sáng chế đã được mô tả chi tiết, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ dễ dàng hiểu rằng nhiều cải biến là có thể trong các phương án ví dụ này mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Do đó, tất cả các cải biến như vậy được nhằm để được bao gồm trong phạm vi của sáng chế như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ sau đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể liên kết ngang thích hợp bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng, tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

b. nhũ hóa chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước này vào trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán;

c. thực hiện liên kết ngang hoặc lưu hóa hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang được, và sau đó tùy ý hấp thụ chất làm dẻo, để tạo ra nhũ tương bao gồm các hạt polymer rắn nhiệt được lưu hóa, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polymer rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

2. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể polyme hóa được thích hợp bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng, tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

b. nhũ hóa chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước này vào trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán;

c. thực hiện liên kết ngang hoặc lưu hóa hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang được, và sau đó tùy ý hấp thụ chất làm dẻo, để tạo ra nhũ tương bao gồm các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

3. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất lỏng không chứa nước bao gồm ít nhất một polyme có thể hóa rắn được thích hợp được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi và một hoặc nhiều chất hóa dẻo tùy chọn;

b. nhũ hóa chất lỏng không có nước vào trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất hóa dẻo;

c. thực hiện làm bay hơi dung môi dễ bay hơi bằng cách đun nóng nhũ tương đến nhiệt độ khoảng 30-120°C trong khoảng 0,1-10 giờ, và tùy ý sau đó thấm vào chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt rắn và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

4. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất lỏng không chứa nước có thể lưu hóa được bao gồm sự nóng chảy của ít nhất một polyme dẻo nhiệt có thể hóa rắn được thích hợp và tùy ý chất hóa dẻo;

b. nhũ hóa chất lỏng có thể lưu hóa được có nước vào trong chất lỏng có nước được gia nhiệt đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng có nước này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất làm dẻo; và

c. làm nguội nhũ tương, và tùy ý sau đó hấp thụ chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt trong nhũ tương và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung ít nhất một hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất nông nghiệp được phân phối trong đó.

5. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể liên kết ngang thích hợp bao gồm monome, oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng, tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

b. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán; và

c. thực hiện liên kết ngang hoặc lưu hóa hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang được, và sau đó tùy ý hấp thụ chất làm dẻo, để tạo ra nhũ tương bao gồm các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa với ít nhất một hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

6. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không có nước bao gồm ít nhất một loại nhựa có thể polyme hóa được thích hợp bao gồm monome,

oligome, prepolymer hoặc hỗn hợp của chúng, tùy ý trong đó nhựa chứa nhóm ưa nước, tùy ý là chất làm cứng, chất xúc tác, chất hóa dẻo hoặc chất khơi mào thích hợp,

b. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên trong chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng chứa chất rắn dạng keo làm chất ổn định nhũ tương, có thể chứa chất làm dẻo, và tùy ý, một số chất hóa cứng, chất xúc tác hoặc chất khơi mào thích hợp nhất định có khả năng khuếch tán vào các giọt nhựa không được lưu hóa được phân tán; và

c. thực hiện liên kết ngang hoặc lưu hóa hỗn hợp nhựa có thể liên kết ngang được, và sau đó tùy ý hấp thụ chất làm dẻo, để tạo ra nhũ tương bao gồm các hạt polymer rắn nhiệt được lưu hóa với ít nhất một hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polymer rắn nhiệt được lưu hóa có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

7. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng không chứa nước bao gồm ít nhất một polymer có thể hóa rắn thích hợp được hòa tan trong dung môi dễ bay hơi, và một hoặc nhiều chất tạo dẻo tùy chọn;

b. nhũ hóa dung dịch nói trên thành chất lỏng có nước đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, trong đó chất lỏng này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất tạo dẻo;

c. thực hiện làm bay hơi dung môi dễ bay hơi bằng cách đun nóng nhũ tương đến nhiệt độ khoảng 30-120°C trong khoảng 0,1-10 giờ, và tùy ý sau đó thấm vào chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polymer dẻo nhiệt rắn với ít nhất một hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polymer dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

8. Phương pháp sản xuất vi hạt gel pha phân tán chứa hoạt chất nông nghiệp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a. điều chế chất cô phân tán bằng cách hòa tan hoặc tạo huyền phù ít nhất một hoạt chất hóa nông trong hỗn hợp chất lỏng có thể lưu hóa được không chứa nước bao gồm sự nóng chảy của ít nhất một polyme dẻo nhiệt hóa rắn được thích hợp và tùy ý là chất hóa dẻo;

b. nhũ hóa chất cô phân tán nói trên vào chất lỏng có nước được đun nóng đến kích thước giọt trung bình từ 1 đến 200 micromet, chất lỏng này chứa chất rắn dạng keo dưới dạng chất ổn định nhũ tương và có thể chứa chất làm dẻo; và

c. làm nguội nhũ tương, và tùy ý sau đó hấp thu chất hóa dẻo, để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt với ít nhất một thành phần hoạt tính nông nghiệp được phân bố trong đó, và chất rắn dạng keo ở bề mặt của hạt; và

d. bổ sung lượng bổ sung của hoạt chất nông nghiệp vào nhũ tương để tạo ra các hạt polyme dẻo nhiệt có độ cứng của hạt lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 6 MPa với hoạt chất hoặc các hoạt chất nông nghiệp được phân bố trong đó.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó vi hạt nền polyme có độ cứng lớn hơn 0,001 MPa và nhỏ hơn 5 MPa.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó vi hạt nền polyme có độ cứng lớn hơn 0,01 MPa và nhỏ hơn 5 MPa.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2, 5, 6, 9 hoặc 10, trong đó nhựa này là nhựa epoxy.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó mỗi pha phân tán bao gồm các vi hạt nền polyme có đường kính trung vị từ 1 đến 100 micromet.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó pha phân tán bao gồm các vi hạt nền polyme có đường kính trung vị từ 1 đến 50 micromet.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó pha phân tán bao gồm các vi hạt nền polyme có đường kính trung vị từ 1 đến 30 micromet.

15. Phương pháp theo điểm 11, trong đó nhựa epoxy là ete diglycidyl của bisphenol A, glyxerol, polypropyleneoxit, neopentyl, resorxinol, xyclohexandimetanol, butandiol, polyetylenoxit hoặc polyalkylen oxit, hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều ete này.

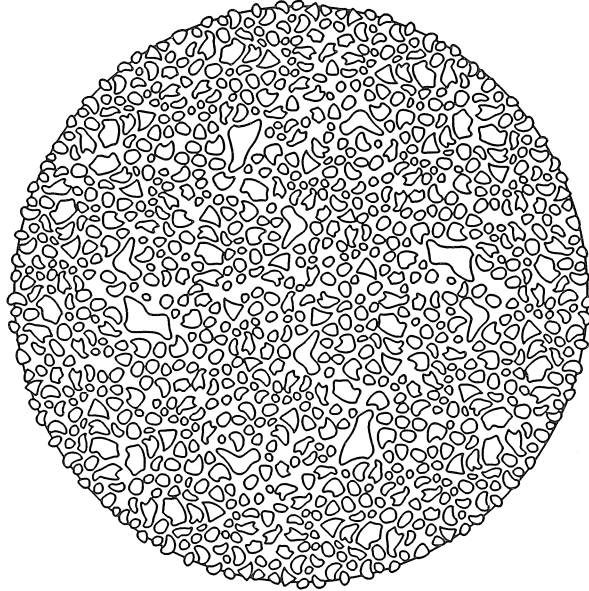
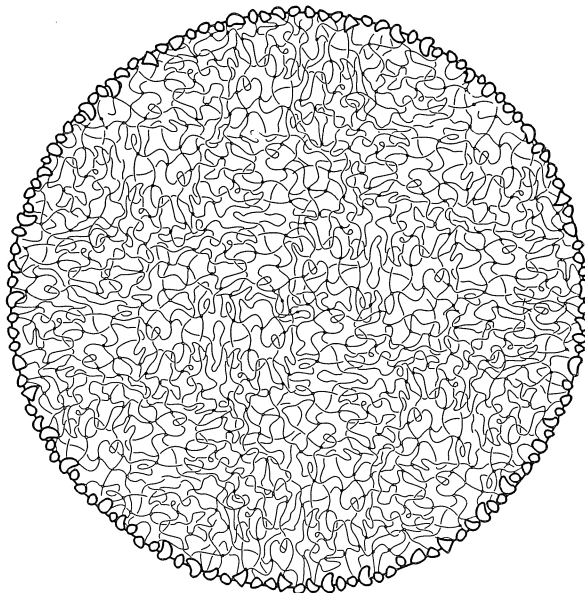
16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó sự lưu hóa nhựa epoxy được thực hiện bằng cách sử dụng chất hóa cứng amin.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó chất ổn định nhũ tương rắn dạng keo được chọn từ muối than, oxit kim loại, hydroxit kim loại, cacbonat kim loại, sunfat kim loại, polyme, silic dioxit, mica, silic dioxit biến tính trong nước, hỗn hợp của silic dioxit và nhôm oxit và đất sét.

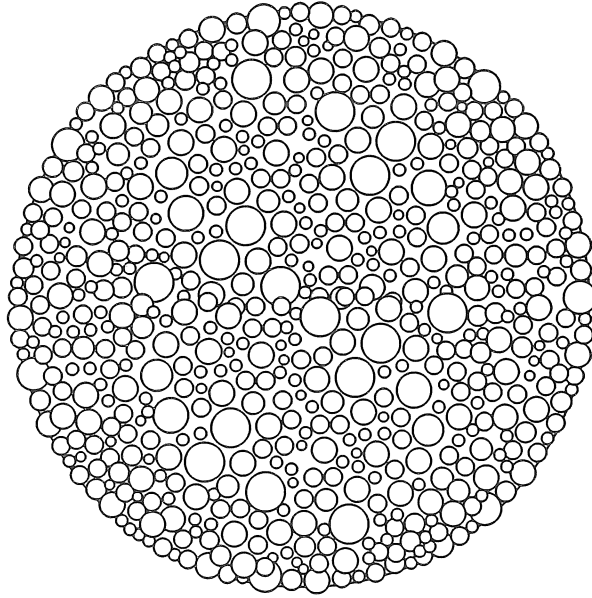
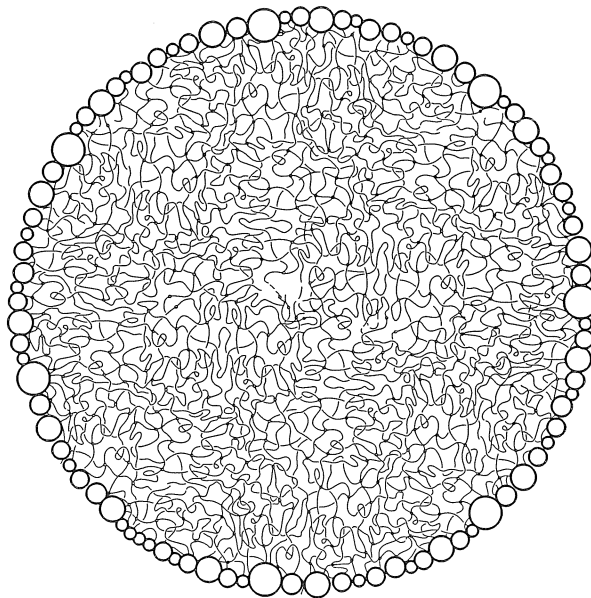
18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó pha liên tục là nước và chất rắn dạng keo là đất sét cao lanh, nhôm oxit hoặc silic dioxit bốc khói ưa nước.

19. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, trong đó pha liên tục bao gồm nước và chất lỏng không chứa nước, về cơ bản có thể trộn lẫn với nước, và chất rắn dạng keo là silic dioxit bốc khói ưa nước hoặc đất sét cao lanh.

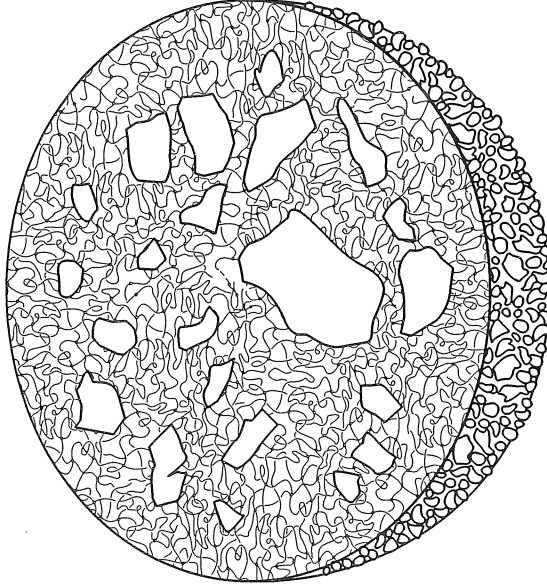
1/6

**Hình 1****Hình 2**

2/6

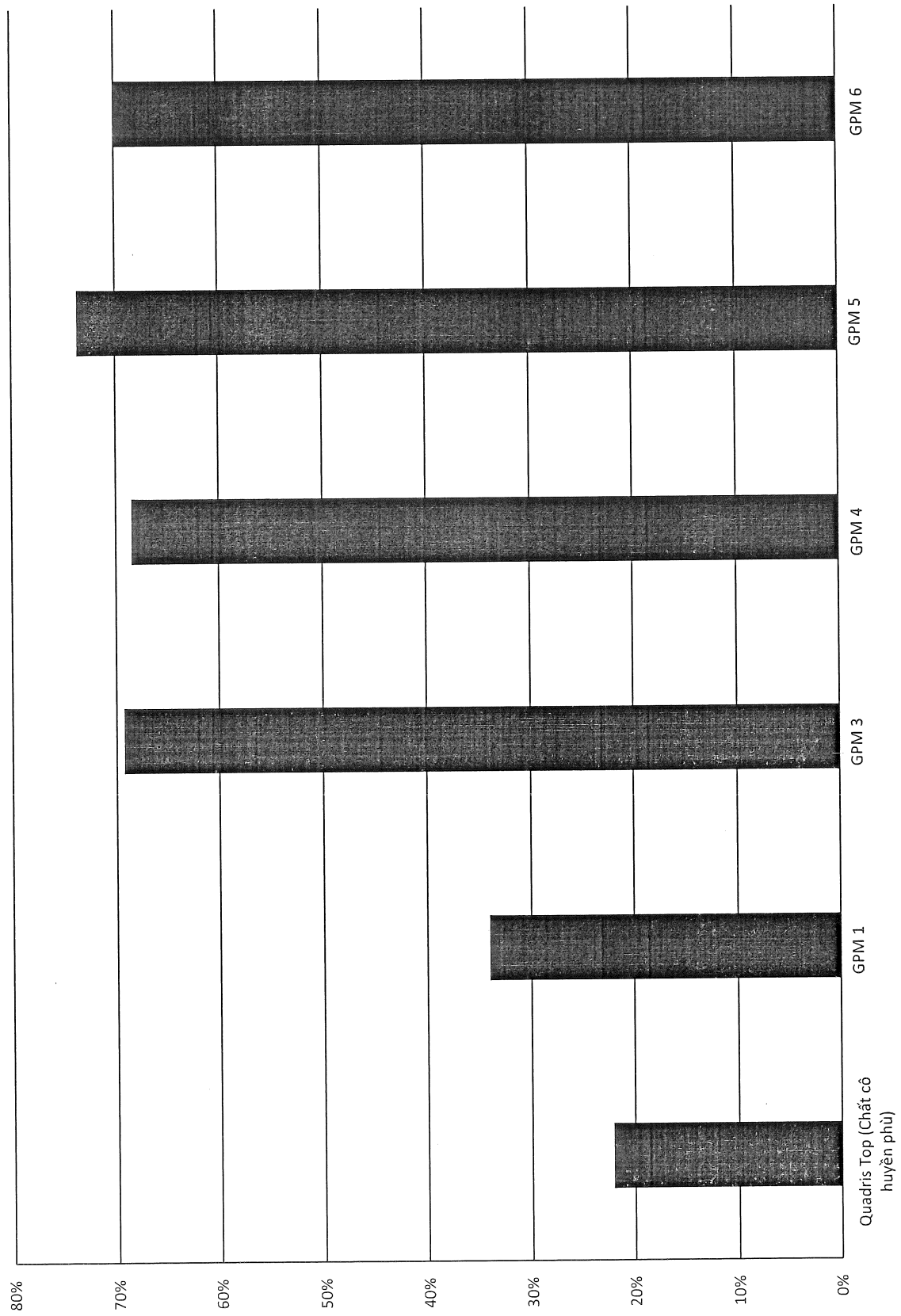
**Hình 3****Hình 4**

3/6

**Hình 5**

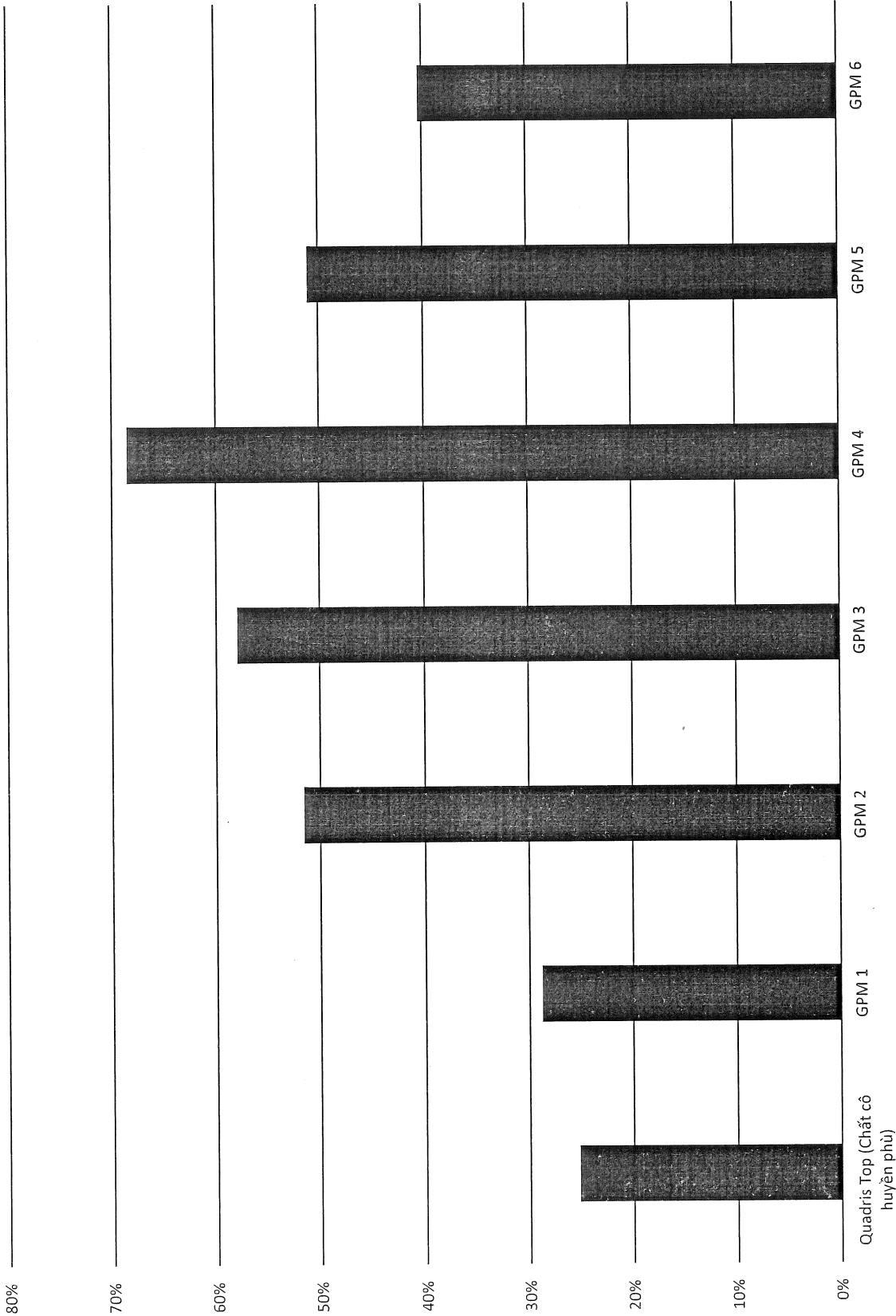
4/6

Độ lưu difenoconazol - Ví dụ 6a



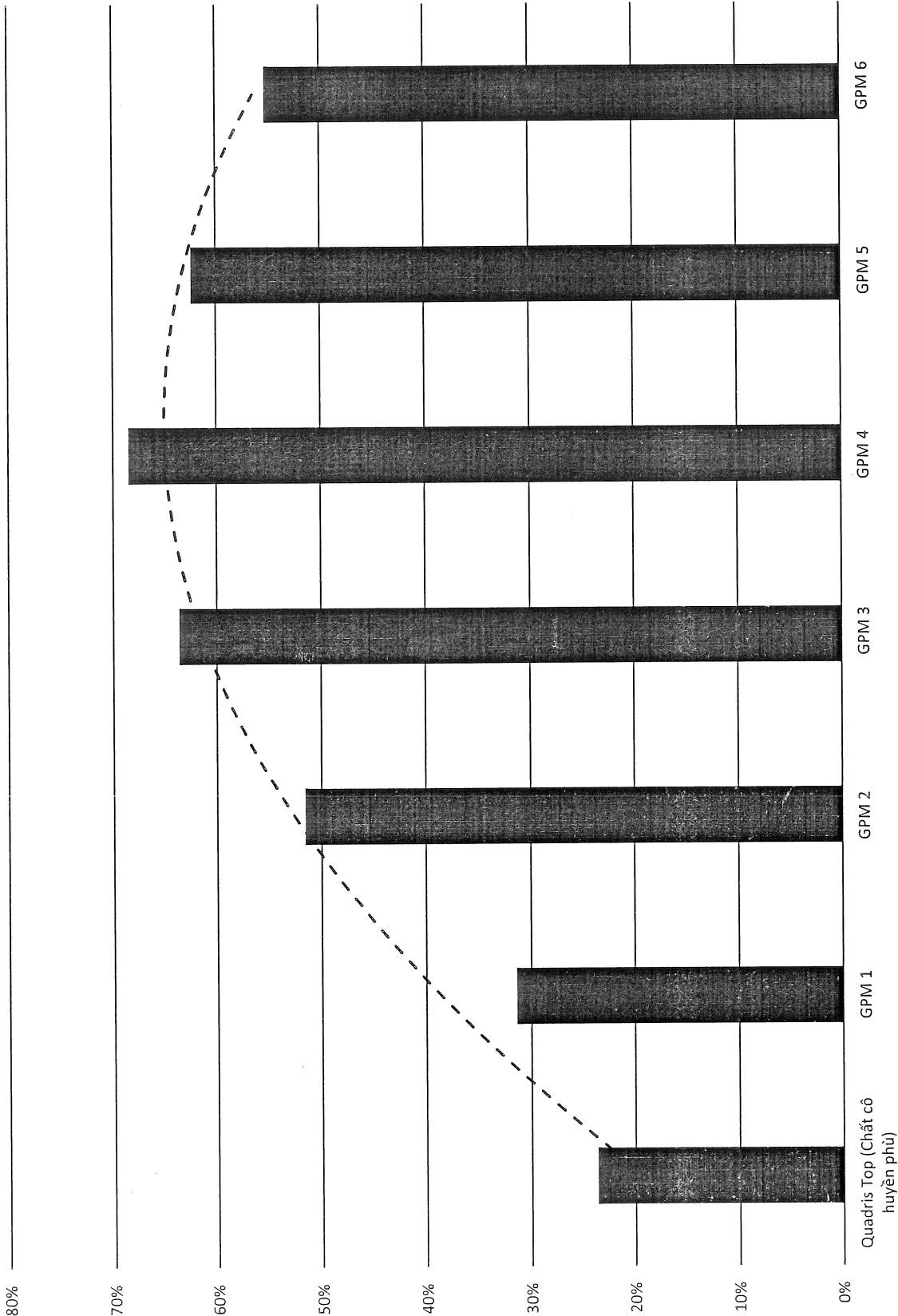
Hình 6

Độ lưu difenoconazol - Ví dụ 6b



Hình 7

Độ lưu difenoconazol - Trung bình Ví dụ 6c



Hình 8