



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101964.2

[51] Int.Cl⁵

A01N 25/12

[43] 公开日 1991 年 10 月 23 日

[22] 申请日 91.3.12

[30] 优先权

[32] 90.3.12 [33] US [31] 491,584

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 威廉·L·盖格尔

莱昂内尔·S·桑德尔

罗伯特·D·怀松

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

说明书页数: 36

附图页数:

[54] 发明名称 用热活化粘合剂制备的水分散性或水溶性农药颗粒

[57] 摘要

一种成本低, 快速水分散或水溶性颗粒组合物, 含有至少 10% 的空隙和含有通过一种水溶性热活化粘合剂的固体桥结合在一起的农药颗粒的团颗。

△
1
▽

权 利 要 求 书

1. 一种颗粒组合物，含有占该组合物总重量的 5 到 95 % 的农药颗粒并结合有 5 到 40 % 的一种水溶性热活化粘合剂，该粘合剂的熔点范围应在 40 ° 到 120 °C 之间，软化点和凝固开始点的温度差小于 5 °C，亲水 / 亲油平衡值大约 1.4 到 1.9，溶解时间不大于大约 50 分钟；以及熔化粘度至少约 200 cps；并含有任意选自下列一组中的至少一种添加剂

(i) 中心吸水，物理膨胀，或产气崩解剂，

(i i) 抗结块剂；和

(i i i) 化学稳定剂；和

(i v) 前面所述的表面活性剂（湿润剂或分散剂）和混合物

2. 一种如权利要求 1 的组合物，含有总重量 20 到 80 % 的农药颗粒，和 10 到 30 % 的热活化粘合剂。

3. 如权利要求 1 的组合物，其中软化点和凝固开始点的温度差小于 3 °C。

4. 如权利要求 2 的组合物，其中软化点和凝固开始点的温度差小于 3 °C。

5. 如权利要求 1 的组合物，其中熔点范围是 45 - 100 °C。

6. 如权利要求 2 的组合物，其中熔点范围是 45 - 100 °C。

7. 如权利要求 3 的组合物，其中熔点范围是 45 - 100 °C。

8. 如权利要求 2 的组合物，其中亲水 / 亲油平衡值的范围是 1.6 - 1.9。

9. 分散性或水溶性农药颗粒，它含有至少大约 10 % 的空隙，

并含有大小范围在 1 5 0 到 4 . 0 0 0 微米之间的团粒，这些团粒含直径大小范围在 1 到 5 0 微米之间的农药颗粒，通过如权利要求 1 所述的一种水溶性热活化粘合剂的固体桥连接一起。

1 0 . 如权利要求 9 的颗粒，它含有至少大约 2 0 % 的空隙。

1 1 . 如权利要求 1 0 的颗粒，它含有至少大约 2 0 % 的空隙和权利要求 2 的粘合剂。

1 2 . 如权利要求 1 1 的颗粒，它含有权利要求 8 的粘合剂。

1 3 . 如权利要求 1 的组合物，其中粘合剂选自由聚乙氧基化的二壬基酚，环氧乙烷／环氧丙烷共聚物及前述混合物组成的一类物质。

1 4 . 如权利要求 8 的组合物，其中的粘合剂选自由聚乙氧基化的二壬基酚，环氧乙烷／环氧丙烷共聚物及前述混合物组成的一类物质。

1 5 . 如权利要求 9 的组合物，其中的粘合剂选自由聚乙氧基化的二壬基酚，环氧乙烷／环氧丙烷共聚物及前述混合物组成的一类物质。

1 6 . 如权利要求 1 2 的组合物，其中的粘合剂选自由聚乙氧基化的二壬基酚，环氧乙烷／环氧丙烷共聚物及前述混合物组成的一类物质。

用热活化粘合剂制备的水分散性或水溶性农药颗粒

一般情况下，水分散性或水溶性颗粒组合物的制备过程是（1）使用水溶液（或溶剂）喷雾并继而进行干燥的方法，如抖动板或流化床成粒，高密度混合，成粒，喷雾干燥，或将该活性物质（或其溶液）喷雾到一种预制载体上，或者（2）使用压缩的方法如压块，压片，和挤压。

日本专利申请 No. 52 / 30577 公开了用农药、聚氧乙烯非离子表面活性剂和尿素的液体或有机溶剂溶液制备的缓慢释放农药——尿素肥料。

美国专利 U. S. 4, 707, 287 涉及到一种预防过氧酸漂白的某些酶成粒方法，并且公开了一种改进的颗粒酶组合物，它由酶物质和一种含碱性缓冲盐的保护层组成。该专利广泛采用称为“烷芳基乙氧基化物的物质”，与其它许多物质一起作为有效的蜡质物用作成粒剂。但是并没有提到本发明的任何特定热活化粘合剂。

本发明包括一种低成本的，快速水分散性或水溶性农药颗粒组合物，它基本上是由一种水溶性热活化粘合剂（HAB）的固体桥连接在一起的固体农药颗粒组成的团粒。该颗粒组合物含有至少大约 10% 的空隙（优选 20% 或更大）和含有以该组合物的总重量计算的下列成份：

（1）5 - 95% 和优选 20 - 80% 的农药颗粒或者是大小为

1 - 50 微米范围的农药颗粒混合物，若该农药是水溶性其颗粒可再大些；并与下述固体桥结合或通过下述固体桥固定在一起。

(2) 5 - 40 % 和优选 10 % - 30 % 的某种热活化的，具有一种或多种成份的水溶性粘合剂 (HAB)，其中所说的粘合剂符合下列五项要求：

(i) 其熔点范围在 40 - 120 °C，优选 45° - 100 °C；

(ii) 具有大约 14 到 19，优选 16 - 19 的亲水 / 亲油平衡值；

(iii) 在 60 分钟以内，优选 50 分钟以内溶解于适度搅拌的水中，

(iv) 具有至少大约 200 厘泊 (CPS)，优选 1,000 CPS 或更大，和最优选 2,000 CPS 或更大的熔体粘度；和

(v) 软化点和凝固点之间相差 5 °C，优选 3 °C 或更少；并任意含

(3) 从下面一组中任意选择的一种或多种添加剂。

(i) 中心吸水，物理膨胀，或产气崩解剂；

(ii) 抗结块剂；

(iii) 化学稳定剂；

(iv) 共同粘合剂；和

(v) 表面活性剂 (湿润剂或分散剂)

从而使所说的组合物可快速形成一种高质量的水分散液 (或溶液) 具有抗磨损性 (非尘状)，化学稳定性和非结快性。该集块或颗粒大小为 150 - 4000 微米，优选 250 - 1500 微米。

农药最普通的使用方法包括用一种溶剂或非溶剂液体将其在一个混合罐中稀释，然后用所得的溶液或分散液进行喷雾。由于非水性溶剂价格的增长以及有些溶剂具有毒性，因此使用水溶性或水分散性颗粒组合物越来越普遍。在这种组合物中，稀释后形成的分散颗粒尺寸最大处应当不超过 50 微米，以避免喷嘴阻塞或过早沉淀而导致农药的使用分散不均。而且，这种组合物产品的全部成份必须快速而且完全地分散或溶解在水稀释液中。

制备水溶性或水分散性颗粒的传统方法包括（1）溶剂喷雾如流化床或抖动板成粒技术或将一种活性农药药剂浸渗到预制载体颗粒上或（2）压缩如压片或挤压。通过床或抖动板制粒制备的颗粒一般水稀释后即可喷雾，而浸渗或压缩的组合物一般干用和通过机械使用，如使用喷洒器。溶剂喷雾法可以产生快速水分散性颗粒，但是由于需要干燥过程和需大型占有较大空间的设备而价格昂贵。压缩方法所制备的颗粒一般水分散过程较为缓慢。而且，这两种方法经常需要专门操作技术。

长期以来总是希望使用两种或多种不同功能的农药混合物，如，一种除草剂和一种杀虫剂的混合物，来达到对各种杂草和／或不需要的生物体的广谱控制。但是有些单体成份在混合物中，尤其是在长期贮存过程中在物理上或化学上是不相容的。例如，氨基甲酸酯杀虫剂一般在碱性成份存在下是不稳定的，而磺酰脲类除草剂已知在酸性物质存在下是不稳定的。这种化学不容性可能是由于补充农药的不纯度引起，而不是生物活性成份本身所致。鉴于这些因素，希望有一种由粉粒或颗粒组成的可喷雾的组合物产品，其中可能不相容的活性成份是物理上分开的。

本发明包括低成本的，快速水分散或水溶性颗粒组合物，它是由热活化粘合剂（H A B）的固体桥连接在一起的农药颗粒组成的团块。该颗粒具有10%的空隙或更大，并且具有理想的150到4000微米大小。该农药颗粒的大小优选1到50微米，尤其是对于低水溶性的农药，以促进其水分散性而避免过早沉淀，从而避免在罐中混合时或在田间使用过程中造成喷嘴/筛孔阻塞。水溶性农药颗粒可以更大一些。

本发明的颗粒组合物在水中的崩解时间为3分钟或更短，具有较好的水分散性质，在长试管中的沉淀值为0.02 ml或更小，磨损值33%或更少，而且在3.5 Kg/cm²压力下于45℃100小时后有较好的非结快性。

该颗粒可以含有通常具有化学不相溶性的农药颗粒（如，通过水喷雾，象流化床或抖动盘制粒制备的传统颗粒）组合物，因为（1）这种农药颗粒可以通过H A B桥彼此在物理状态下分开；和（2）在制粒/干燥过程中不使用水。

本发明颗粒的优点包括能够将不相容的农药结合到同一颗粒中，并且成本低。制备这些颗粒的方法简单而不需要专门的技术。它使用容易得到的小型设备。这种方法不需要大型灰尘收集系统，也不需要占空间大且昂贵的干燥过程。

本发明组合物可以通过几种方法制备（可以是分批制备或者以连续方式制备），这些方法包括其中（1）将农药颗粒，H A B颗粒和随意的制粒添加剂辗转/混合，并且外部加热直至颗粒达到所需大小，然后停止加热，使颗粒冷却同时进行翻滚或者放置于另一个分离容器内；或者在该方法中（2）将农药颗粒，H A B，和随意的制粒添加

剂强烈剪切/混合，通过磨擦热使H A B融化从而有效地进行制粒，然后将团粒冷却；或者在该方法中（3）将农药颗粒和随意的颗粒添加剂翻滚/混合，并且用已经预加热处于融熔状态的热活化粘合剂进行喷雾，然后使所得到的团块冷却。

方法（1）和（3）涉及到轻度的翻滚/混合，可以在如，一种加热流化床，一种加热混合机（如脚踏或带型混合器，V型混合器，Z型混合器，Lodige®混合器Nauta®混合器）或一种加热抖动盘或滚筒制粒器中完成。方法（3）除为了融化H A B进行喷雾需要加热外，不需额外地进行加热。对所得团粒的冷却可以在处理容器之内或之外进行。方法（2）涉及到高强度混合/剪切，可以在如，Schugi®或搅拌型容器中完成。在方法（1）中，在制粒之前制备原始颗粒混合物的优选方法是将农药活性剂和添加剂研磨，然后与H A B颗粒（如，500-1000微米大小的）进行混合（如，通过翻滚）。通过将主要活性成份、H A B和添加剂进行制粒预先混合，再加入次要活性成份（和任意补加H A B），同时将颗粒加热以便使第二种活性颗粒沉积在第一种颗粒表面上的H A B层上，这样制备的颗粒加大农药的释出从而减少了不相容性（尤其是当一种活性成份的含量较少时）。

术语“杀虫剂”是指含有可以有效地杀死害虫或防止或控制其生长的化学物质的生物活性组合物。这些化学药品通常是指除草剂，杀真菌剂、杀虫剂、杀线虫剂，杀螨剂，杀病毒剂，杀藻剂，杀菌剂，植物生长调节剂，以及它们农业上适用的盐。优选的农药是那些熔点在80℃以上的农药；更为优选的是熔点在100℃以上的农药。用于本发明的农药颗粒的大小优选1到50微米。合适的农药举例列于下面的表1。

表 1

除草剂

化合物

序号 No.	俗名	熔点 (°C)	化学名称
1.	氟锁草醚	142-160	5-[2-氯-4(三氟甲基)苯氧基]-2-硝基-苯甲酸
2.	黄草灵	142-144	[(4-氨基苯)-磺酰基]氨基甲酸甲酯
3.	阿特拉津	175-177	6-氯-N-乙基-N'-(1-甲基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4-双胺
4.	bensulfuron methyl	185-188	2-[[[[(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)氨基]-羧基]氨基]磺酰基]-甲基]苯甲酸甲酯
5.	噻草平	137-139	3-(1-甲基乙基)-(1H)-2,1,3-苯并噻二嗪-4(3H)-酮2,2-二氧化物

序号 No	俗名	熔点 (°C)	化学名称
6	除草定	158-159	5-溴-6-甲基-3-(1-甲基-丙基)-2,4-(1H;3H)嘧啶二酮
7.	溴苯腈	194-195	3,5-二溴-4-羟基苯腈
8.	草灭平	200-201	3-氨基-2,5-二氯苯甲酸
9.	chlorimuron ethyl	> 100	2-[[[(4-氯-6-甲氧基-2-嘧啶基)氨基]羧基]-氨基]磺酰基]苯甲酸乙酯
10.	枯草隆	151-152	N'-[4-(4-氯苯氧基)-苯基]N,N-二甲基脲
11.	chlorsulfuron	174-178	2-氯-N-[[[(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-氨基]羧基]苯磺酰肼
12.	绿麦隆	147-148	N'-(3-氯-4-甲基苯基)-N,N-二甲基脲
13.	clomazone	油状	2-[(2-氯苯基)甲基]-4,4-二甲基-3-异噁唑烷酮

序号 No.	俗名	熔点 (°C)	化学名称
14.	草净津	166-167	2-[[4-氯-6-(乙氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2-甲基丙烷腈
15.	棉隆	104-105	四氢化-3,5-二甲基-2H-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮
16.	异苯敌草	120	[3-[[(苯基氨基)-羰基]氧]苯基]-氨基甲酸乙酯
17.	麦草畏	114-116	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸
18.	敌草腈	139-145	2,6-二氯苯腈
19.	2,4-滴丙酸	117-118	(±)-2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸
20.	草乃敌	134-135	N,N-二甲基- α -联苯基-乙酰胺
21.	杀草净	104-106	6-(乙基硫代)-N,N'-双(1-甲基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
22.	敌草隆	158-159	N'-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲

序号 N o	俗名	熔点 (℃)	化学名称
23.	thiameturon	> 100	3-[[[(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-羧基]氨基]磺酰基]-2-噻吩羧酸甲酯
24.		> 100	2-[[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲基氨基]羧基]-氨基]磺酰基]苯甲酸甲酯
25.	伐草克	156	2,3,6-三氯苯乙酸
26.	非草隆	133-134	N,N-二甲基-N'-苯基脲
27.	伏草隆	163-164	N,N-二甲基-N'-[3-(三氟-甲基)苯基]脲
28.	氟草酮	151-154	1-甲基-3-苯基-5-[3-(三氟甲基)苯基]-4(1H)-吡啶酮
29.	fomesafen	220-221	5-[2-氯-4(三氟-甲基)苯氧基]-N-(甲基-磺酰基)-2-硝基苯甲酰胺

序号 No ,	俗名	熔点 (℃)	化学名称
30.	草甘膦	200	N-(膦酰基甲基)甘氨酸
31.	六嗪酮	115-117	3-环己基-6-(二甲基氨基)-1-甲基-1,3,5-三嗪-2,4(1H,3H)-二酮
32.	imazamethabenz	> 100	6-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代-2-咪唑啉-2-基)-m-甲苯甲酸甲酯和6-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代-2-咪唑啉-2-基)-p-甲苯甲酸甲酯
33.	imazaquin	219-222	2-[4,5-二氢-4-甲基-4-(1-甲基乙基)-5-氧代-1H-咪唑-2-基]-3-噻啉-羧酸
34.	imazethapyr	172-175	(±)-2-[4,5-二氢-4-甲基-4-(1-甲基乙基)-5-氧代-1H-咪唑-2-基]-5-乙基-3-吡啶羧酸

序号 No.	俗名	熔点 (°C)	化学名称
35.	碘苯腈	209	4-羟基-3,5-二碘苯腈
36.	异丙隆	155-156	N-(4-异丙基苯基)-N',N'-二甲基脲
37.	isouron	119-120	N'-[5-(1,1-二甲基乙基)-3-异噁唑基]N,N-二甲基脲
38.	isoxaben	176-179	N-[3-(1-乙基-1-甲基丙基)-5-异噁唑基]-2,6-二甲氧基-苯甲酰胺
39.	卡草灵	176-178	3-[[[(二甲基氨基)羧基]-氨基]苯基-(1,1-二甲基-乙基)氨基甲酸酯
40.	环草定	316-317	3-环己基-6,7-二氢化-1H-环戊咪啶-2,4-(3H,5H)二酮
41.	二甲4氯 (MCPA)	100-115	(4-氯-2-甲基苯氧基)-乙酸
42.	二甲4氯丁酸 (MCPB)	100	4-(4-氯-2-甲基苯氧基)-丁酸

序号 No .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
43.	氟草磺	183-185	N-[2,4-二甲基-5- [[(三氟甲基)磺酰基]-氨基]苯基]乙 酰胺
44.	噻唑隆	119-120	1,3-二甲基-3-(2- 苯并噻唑基)脲
45.	灭草定	123-124	2-(3,4-二氯苯基) -4-甲基-1,2,4-噁 二唑啉-3,5-二酮
46.	赛克津	125-126	4-氨基-6-(1,1-二 甲基乙基)-3-(甲硫 基)-1,2,4-三嗪-5 (4H)-酮
47.	metsulfuron methyl	163-166	2-[[[(4-甲氧基- 6-甲基-1,3,5-三嗪 -2-基)氨基]-羧基] 氨基]磺酰基]-苯甲 酸甲酯
48.	灭草隆	174-175	N'-(4-氯苯基)-N, N-二甲脲
49.	抑草生	185	2-[(1-萘基氨基)- 羧基]苯甲酸

序号 No .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
50.	草不隆	102-103	1-丁基-3-(3,4-二 氯苯基)-1-甲基脲
51.	磺乐灵	151-152	4-(甲基磺酰基)- 2,6-二硝基-N,N- 二丙基-苯胺
52.	达草灭	174-180	4-氯-5-(甲基氨基) -2-[3-(三氟甲基) 苯基]-3(2H)-吡嗪 酮
53.	黄草消	141-142	4-(二丙基氨基)-3, 5-二硝基-苯磺酰胺
54.	氟草磺胺	142-144	1,1,1-三氟-N-[2- 甲基-4(苯磺酰基) 苯基]-甲磺酰胺
55.	苯敌草	143-144	(3-甲苯基)-氨基甲 酸3-[(甲氧基羰基) 氨基]-苯酯
56.	毒秀定	> 215 (DEC)	4-氨基-3,5,6-三氯 -2-吡啶羧酸
57.	扑草净	118-120	N,N'-双(1-甲基乙 基)-6-(甲硫基)-1, 3,5-三嗪-2,4-二胺

序号 No .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
58.	拿草特	155-156	3,5-二氯-N-(1,1-二甲基-2-丙炔基)苯甲酰胺
59.	扑灭津	212-214	6-氯-N,N'-双(1-甲基-乙基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
60	杀草敏	205-206	5-氨基-4-氯-2-苯基-3(2H)哒嗪酮
61.	环草隆	133-138	N-(2-甲基环己基)-N'-苯基脲
62.	西玛津	225-227	6-氯-N,N'-二乙基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
63.	sulfometuron methyl	182-189	2-[[[(4,6-二甲基-2-嘧啶基)氨基]羧基]-氨基]磺酰基]苯甲酸甲酯
64.	丁唑隆	161-164	N-[5-(1,1-二甲基乙基)-1,3,4-噻二唑-2-基]-N,N'-二甲脲

序号 No.	俗名	熔点 (°C)	化学名称
65.	特草定	175-177	5-氯-3-(1,1-二甲基乙基)-6-甲基-2,4(1H,3H)-嘧啶二酮
66.	特丁津	177-179	2-(叔-丁氨基)-4-氯-6-(乙基-氨基)-S-三嗪
67.	去草净	104-105	N-(1,1-二甲基乙基)-N'-乙基-6-(甲基硫基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺
68.	定草酯	148-150	[(3,5,6-三氯-2-吡啶基)氧基]乙酸
69.	2,4-D.	140	(2,4-二氯苯氧基)乙酸
70.	2,4-DB.	119-120	4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸
71.	triasulfuron	> 100	[3-(6-甲氧基-4-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-1-(2-(2-氯乙氧基)苯磺酰基)]脲

序号 No .	俗名	熔点 (℃)	化学名称
72.	primisulfuron	> 100	[2-/3-(4,6-双(二 氟甲氧基)嘧啶-2- 基-脲基磺酰基)苯 甲酸甲酯]
73.		> 100	[2-/3-(4,6-双(二 氟甲氧基)-嘧啶-2- 基-脲基磺酰基)-苯 甲酸甲酯]
74.	NC-311.	170-172	N-[(4-甲氧基-6-甲 基-嘧啶-2-基)-氨 基-羧基]-4-甲氧基- 羧基-1-甲基-5-吡 啶磺酰胺
75.		160-162	N-[[[(4,6-二甲氧基 -2-嘧啶基)氨基]羧 基]-3-(乙基磺酰基) -2-吡啶磺酰胺
76.		152-159	2-[[[[4,6-二甲氧 基-2-嘧啶基)氨基] 羧基]氨基]磺酰基] -N,N-二甲基-3-吡 啶-羧酰胺

序号 No .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
77.		204-206	2-[[[[[4-乙氧基-6-(甲基氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]羰基]氨基]-磺酰基]苯甲酸甲酯
杀真菌剂:			
78.	多菌灵	302-307	2-苯并咪唑-氨基甲酸甲酯
79.	福美联	146	二硫化四甲基秋兰姆
80.	多果定	136	醋酸 n-十二烷基胍
81.	地茂散	133-135	1,4-二氯-2,5-二甲氧基-苯
82.	cymoxanil	160-161	2-氰基-N-乙基氨基甲酰基-2-甲氧基亚氨基乙酰胺
83.	克菌丹	178	N-三氯甲硫基四氢化邻苯二酰胺
84.	灭菌丹	177	N-三氯甲硫基邻苯二甲酰亚胺
85.	甲基托布津	195	4,4'-(邻-亚苯基)-双(3-硫脲基甲酸二甲酯

序号 N o .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
86.	涕必灵	304-305	2-(噻唑-4-基)苯并咪唑
87.	百菌清	240-241	四氯间苯二腈
88.	氯硝胺	195	2,6-二氯-4-硝基苯胺
89.	敌菌丹	160-161	顺式-N-[1,1,2,2-四氯乙基)硫代]环己-4-烯-1,2-二羧酰亚胺 (dicarbioximide)
90.	异丙定	133-136	3-(3,5-二氯苯基)-N-(1-甲基乙基)-2,4-二氧代-1-咪唑烷羧酰胺
91.	烯菌酮	108	3-(3,5-二氯苯基)-5-乙烯基-5-甲基-2,4-噁唑啉二酮
92.	春日霉素	202-204 (DEC)	春日霉素
93.	唑菌醇	121-127	β -(4-氯苯氧基)- α -(1,1-二甲基乙基)-1 H-1,2,4-三唑-1-乙醇

序号 No .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
94.	flutriafol	130	十- α -(2-氟苯基)- α -(4-氟苯基)-1H- 1,2,4-三唑-1-乙醇
95.	flusilazol	52-53 Hcl 201-203	1-[[双(4-氟苯基)- 甲基甲硅烷基)甲基] -1H-1,2,4-三唑
96.	hexaconazole	111	(+/-)- α -丁基- α - (2,4-二氯苯基)-1H- -1,2,4-三唑-1-乙 醇
97.	异噻菌醇	117-119	α -(2-氯苯基)- α (4-氯苯基)-5-吡啶 甲醇
杀菌剂:			
98.	土霉素二水合物	181-182 (DEC)	土霉素二水合物
杀螨剂:			
99.	hexathaizox	108-109	反式-5-(4-氯苯基) -N-环己基-4-甲基 -2-氧代-3-噻唑烷 羧酰胺

序号 No .	俗名	熔点 (°C)	化学名称
100.	灭螨猛	169-170	6-甲基-1,3-二硫戊并 (dithiolo)-[2.3- β] 噻啉-2-酮
101.	除螨灵	122-123	双(五氯-2,4-环戊 二烯-1-基)
102.	三环锡	245.	氢氧化三环己基锡
杀虫剂:			
103	虫螨威	150-152	2,3-二氢-2,2-二甲 基-7-苯并呋喃基甲 基氨基甲酸酯
104.	西维因	142	α -萘酚甲基氨基甲 酸酯
105.	thiodicarb	173-174	N,N'-[硫代双-(N-甲 亚氨基)羧基氧]-双 乙亚胺基-硫代酸二 甲酯(ethanimido- thioate)
106.	deltamethrin	98-101	α -氰基-3-苯氧苄 基-顺式-3-(2,2- 二溴乙烯基)-2,2- 二甲基环丙烷羧酸 酯

术语“热活化的粘合剂”是指含有一种或多种可迅速溶于水的成份的任何表面活性物质，在接近熔点时有一定的粘度以产生粘合性，因而当加热时能够用作粘合剂。加温到一定温度时，该粘合剂软化熔融，从而产生足够的粘度将农药细粒连接成颗粒。本发明中所使用的粘合剂优选用量是占组合物总重量的10—30%。本发明粘合剂较理想的熔点范围是45℃—100℃。合适的热活化粘合剂的实例是环氧乙烷/环氧丙烷共聚物和聚乙氧基化的二壬基酚（但并不仅限于此）。

HAB可以是在固态，共熔融或共溶解状态下混合的一种或多种成份。优选的单一成份HAB'S是环氧乙烷/环氧丙烷共聚物和聚乙氧基化的二壬基酚。特别优选的单一成份是环氧乙烷/环氧丙烷的嵌段共聚物（其80%是环氧乙烷而20%是环氧丙烷），和有150个环氧乙烷单位的聚乙氧基化的二壬基酚。优选的共聚物HLB值为16和熔点大约45—61℃。优选的二壬基酚衍生物的HLB值约19和熔点大约48—63℃。

该HAB必须符合下面五项要求：

- （1）熔点范围在40—120℃间；
- （2）可溶于水且具有大约14到19的亲水/亲油平衡值；
- （3）可在50分钟以内容溶于轻度搅拌的水；
- （4）具有至少200 CPS的熔化粘度；和
- （5）软化点和凝固点之间的温差为5℃或更小。

使用熔点非常低的HAB可以引起颗粒结块，而使用熔点非常高的HAB需要足够高的温度以致农药或其他成份在制粒过程中分解。以临界HLB值测定表面活性，必须使HAB较好地连接到农药颗粒

上，并且将颗粒置于水中时在桥开始溶解时能够快速湿润。具有太低的HLB值的物质是不能完全溶于水的。

于水中的溶解速度是非常重要的，因为除HLB还有其他因素影响其溶解，例如，水合HAB的粘度及其在与轻度搅拌或非搅拌水接近时形成胶类层的趋势。

必须使用一种具有特定熔融粘度和最小软化点与凝固点温差的HAB，以使它有足够的粘合性使在接近于HAB熔点时有效地形成农药颗粒的团粒。

许多在传统制粒中常用的添加剂可以任意地用于HAB制粒。例如：

(1) 中心吸水，物理膨胀，或产生气体有助于颗粒崩解的崩解剂。合适崩解剂的非限制性举例包括交联聚乙烯吡咯烷酮，微晶纤维素，交联羧甲基纤维素钠盐，聚丙烯酸盐或甲基丙烯酸盐，以及碳酸钠或钾或碳酸氢钠或钾与酸如柠檬酸或富马酸的结合物，以上这些崩解剂可以单独或联合使用，用量可达组合物总重量的30%。

(2) 为防止在热的室温条件下贮存时颗粒结块而使用抗结块剂。合适的抗结块剂非限制性举例包括磷酸钠或铵，碳酸钠或碳酸氢钠，乙酸钠，硅酸钠，硫酸镁或锌，氢氧化镁（均任意地为其水合物），和烷基磺酰琥珀酸钠。

(3) 用防止贮存过程中活性成份分解的化学稳定剂。合适的化学稳定剂的非限制性举例包括碱土或过渡金属硫酸盐如镁、锌、铝和铁（都可以是水合物），用量为组合物总重量的1—9%。

(4) 为达到最佳特性如增加成粒效率或改进抗结块性而使用共同粘合剂。可以使用高达50%的共同粘合剂，如聚乙二醇，聚环

氧乙烷，聚乙氧基化的脂肪酸或醇，水合无机物如硅酸钠，山梨醇，或尿素；和

(5) 表面活性剂，以改善颗粒在水中混合时的湿润和分散速度及质量。由于H A B本身有湿润特性，通常最有用的是分散剂。

优选分散剂举例包括磺化萘（或甲基萘）-甲醛缩合物的钠盐或铵盐，木素磺酸钠，钙，或铵盐（任意聚乙氧基化）；二烷基；二醇炔（diolalkynes）；牛磺酸钠（Sodium taurates）；和马来酸酐共聚物的钠或铵盐。

对于所选用的H A B可以通过下列试验进行鉴别：

(1) 以5℃/分的加热速度，通过D S C（差示扫描量热法）测定其熔点。融熔起始点不低于40℃。

(2) 通过McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers", 1971 annual, page 223中所描述的方法测定亲水亲油平衡值，总体可能范围为1到20。

(3) 通过下列步骤测定水中的溶解速度：

(a) 将所测物样品（0.15g）置于内径为2.8cm的玻璃量筒底部。

(b) 将量筒置于蒸气浴中（在接近底部用热蒸汽从外部间断地加热）直至样品全部融化。

(c) 将量筒置于一个水平面上并且使样品冷却到25℃使凝固，于底部形成均匀层。

(d) 向量筒内加入水（100ml，于25℃），并且用一种厚1.5mm，宽18mm，高16.5mm的长方形金属或塑料搅拌叶以110rpm的转速搅拌，使搅拌叶的底部高出凝固样品表面48

cm。

(e) 记录样品的完全溶解时间；

(4) 用Arrhenius 制图计算软化点时的粘度 ($\ln$ 粘度对 $1/T$)。

该制图系使用一种旋转粘度计以 1.16 秒^{-1} 的剪切速率操作，将得出的实验粘度测定数据对温度作图。粘度测定至少要覆盖 30°C 的温度范围，该范围最小温度在 DSC 测定的软化点的 1°C 以内。

所选用 H A B 的熔化状况还应当是在加热曲线中的软化点与相继的冷却曲线中凝固点之间相差 5°C 或更少。可以使用差示扫描量热器（如，带有 910 型 DSC 组件的 Du Pont 仪器公司 1090 热分析仪），来测定这种参数。通常是使用 1 到 3 毫克样品置于一个密封的涂膜铝锅中。发现加热曲线吸热为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ ，而冷却曲线放热反应为 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。典型情况是将样品从 25°C 加热到 100°C ，再到 120°C ，然后使之冷却回到 25°C 。应当注意的是所说的 H A B 能够表现出一种较宽的熔化过程温度范围（一般从软化到完全熔化是 12 到 16°C ）。

本发明的颗粒具有至少 10% 的空隙，而优选至少 20% 。该空隙的上限取决于该颗粒的脆性（高磨损）。使用石蜡油用比重瓶测定法，先测定予混合粉末再测定 H A B 颗粒即可测定出空隙的大小。也可以使用氮孔度计。空隙对于加快水向颗粒内的渗透，有助于在混合罐内的崩解至关重要。

该颗粒也要具有小于 3 分钟的水中崩解时间，优选小于 2 分钟。可以用下述方法测定其崩解时间，向含有 90 ml 蒸馏水的 100 ml 量筒中 [加塞后的内高是 22.5 cm ，内径是 28 mm] 于 25°C 下加入样品颗粒 (0.5 g ， 250 到 1410 微米)，之后夹住量筒的中部，塞住筒口，以 8 rpm 的速度绕中心旋转直到样品在水中完全崩

解。

其另一个理想特性是形成一种高质量的水分散液，可以通过美国专利 U . S . 3 , 9 2 0 , 4 4 2 (第 9 栏, 1 到 3 9 行) 中所述的长试管沉淀试验来测定。沉淀 5 分钟后固体高度可接受值是 0 . 0 2 ml, 优选是 0 . 0 1 ml。

这种颗粒还应当具有低磨损特性, 它可以通过美国专利 U . S . 3 , 9 2 0 , 4 4 2 (第 8 栏, 5 - 4 8 行) 中所说的磨损试验进行测定。对该实验加以修改以用于测试商业上的颗粒大小 (如, 2 5 0 到 1 4 1 0 微米) 样品。可接受的磨损值是小于 4 0 % , 优选小于 3 0 % 。

该颗粒还应当能够抗结块。测定这种特性的方法是, 在一个玻璃筒 (4 6 . 5 mm 内径 $\times$ 7 5 mm 长 $\times$ 5 1 mm 厚) 的底部平面上堵上一个不锈钢圆盘 (0 . 9 mm 厚, 直径为 5 1 mm) 与筒底持平, 之后向圆筒内装颗粒样品 (2 0 g), 将其整平, 再将第二个不锈钢圆盘 (0 . 9 mm 厚 $\times$ 4 4 . 5 mm 直径) 置于颗粒的上面。

在内圆盘的上面施加重 4 0 0 g 的物体 (4 5 mm 直径或更小), 然后将这套装置置于炉上于 4 5 $^{\circ}$ C (优选 5 5 $^{\circ}$ C) 放置 1 0 0 小时, 接着将之从炉上取下, 拿去重物, 使样品冷却至室温。然后取下底部圆盘, 如果样品从圆筒中流出, 说明抗结块性能良好, 如果样品留在圆筒内, 将结块取出, 置于一个平板上, 用一种带有单边切刀的穿透计测量切割该结块所必须的最小力。

可以接受的结块是切割该结块需要小于 1 0 0 克的力, 优选小于 5 克。

下列实施例用来解释, 而不是限制本发明。

实施例中所用成份的定义

名称	特性
Macol® DNP 150 (Mazer 试剂公司)	聚乙基的二壬基酚(150个环氧乙烷单元) 熔化状况: · 熔点—软化点 4 8 °C; 熔融 6 3 °C, · 软化点与凝固始点之差 2 °C · 熔化粘度—软化点时 约1,900 CPS <u>溶解速率</u> : 1 9 分钟 <u>H L B</u> : 1 9
Pluronic® F108 (BASF).	含有 8 0 %环氧乙烷和 2 0 %环氧丙烷单位的环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物 熔化状况: · 熔点—软化点 4 5 °C 熔融 6 1 °C · 软化点与凝固起点之差 = 0 °C。 · 熔化粘度: 在软化点时约26,500 厘泊 (C P S) <u>溶解速度</u> : 5 0 分钟 <u>H L B</u> : 1 6

Hoday® E100

(Hodag 化学公司)

壬基酚的 100 mol 乙氧基化物

熔化状况：

· 熔点—软化点 40℃。

熔融点 64℃。

· 软化点与凝固起点之差 = 0℃。

· 软化点时的熔化粘度 = 1.100cps

溶解速度：20 分钟

H L B 19

Iconol® OP-40

(BASF)

辛酚的 40 mol 乙氧基化物。

熔化状况：

· 熔点—软化点 = 40℃

熔融点 = 55℃

· 软化点与凝固起点之差 = 3℃。

软化点时的粘度约 700CPS

溶解速度 18 分钟

H L B : 18

Polyplasdone® XL-10

(GAF)

交联聚乙烯吡咯烷酮

Avicel® PH-105

(FMC)

微晶纤维素

AC-DI-SOL®

(FMC)

交联羧甲基纤维素钠

Morwet® D 425 (Desoto)	萘磺酸钠甲醛缩合物
Morwet® EFW (Desoto)	烷基萘磺酸钠
Lignosol® TSF (Reed)	木素磺酸铵
Monawet® MB100 (Mona).	二丁基磺基琥珀酸钠
Aerosol® A196 (Amer.Cy.)	二环己基磺基琥珀酸钠 (+ 1 5 % 苯 甲酸钠)
Explotab® (Edward Mendell Co.)	淀粉甘醇酸钠
Triton® AG-120 (R & H)	吸收于硅胶上的聚乙氧基化壬基酚
Triton® X-120. (R & H)	吸收于M g C O ₃ 上的聚乙氧基化壬基酚

实施例 1

将下列所有成份 (除Macol® 以外) 进行混合, 然后在一种高强度旋转切变研磨机上研磨。将所得混合物与Macol® D N P 1 5 0 (< 8 4 0 微米) 混合制得成粒的预混合物。把一份 1 5 0 g 的预混合物置于流化床上, 并向颗粒通以热气。当颗粒温度达到 7 0 ℃ (大约 1 2 分钟) 时停止加热, 使颗粒冷却且同时仍以未加热的气体进行流化。可以得到 7 0 % 产量的 2 5 0 - 1 4 1 0 微米球形颗粒。预混

合物的组成及所制得颗粒的特性如下。

预混合物配方

	重量百分比
Chlorsulfuron	75.0
Macol® DNP 150	10.0
无水MgSO ₄	6.0
Polyplasdone® XL-10 ⁺	9.0

杂质

颗粒(250-1410微米)的特性

%磨损	21.0%
25℃水中崩解时间	75.0秒
0℃水中崩解时间	102.0秒
25℃在28-0-0液体肥料的崩解时间	214.0秒
55℃结块	0.0 g
长试管沉淀	微量
长试管沉淀(1周(wk)/55℃)	0.003
对照测试(% chlor sulfuron)	72.9%
1周(wk)/55℃	70.0%

实施例2

除了将不含有粘合剂的预混合物锤磨外，重复实施例1的步骤。

预混合物配方

实施例2

Chlorsulfuron Tech(%)	77
Macol® DNP 150 (%)	10
MgSO ₄ .7H ₂ O (%)	3

ZnSO ₄ · 7H ₂ O (%)	3
Polyplasdone® XL-10 (%)	7
Avicel® PH-105 (%)	-
AC-DI-SOL® (%)	-
预混合物进料 (GM)	1934
转化 (%)	73
磨损 (%)	29
长试管沉淀	0.002
长试管沉淀 (1周/55°C)	0.002
25°C 水中崩解时间 (秒)	83
0°C 水中崩解时间 (秒)	107
25°C 28-0- 崩解 (秒)	250
55°C 结块 (GM force)	0

实施例 3

按照实施例 1 中的方法将大约 73.84 克的 2, 4-D 钠盐和 1.16 克的 2-[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1, 3, 5-三嗪-2-基)-N-甲基氨基]羰基]氨基]磺酰基]苯甲酸甲酯钠盐一起进行磨碎再将 these 物质与 25 g 的 Macol® DNP-150 (< 840 微米) 进行混合。把这些混合物加入到一种实验室双锥搅拌机中, 并用加热枪使之加热到 77°C, 此时可以看到颗粒的形成。停止加热并使颗粒冷却到 50°C, 然后将其从搅拌机中取出。大约可以回收得到 97.3 克, 其中 88.3% 大小在 250 到 1410 微米之间。该颗粒的物理特性是: 长试管沉淀 (5 分钟读数) 0 ml, 磨耗 - 33.7%, 25°C 水中崩解时间 - 2.17 分钟和堆积密度 -

0.50 g/ml。

该颗粒随时间延长表现有良好的化学稳定性，而且仍具备上述物理特性。

实施例 4

按照实施例 1 所述将大约 72.86 克 2.4-D 钠盐，1.14 克的 2-[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲基氨基]羰基]氨基]磺酰基]苯甲酸甲酯钠盐和 1 克 NaHCO_3 一起研磨。然后把这种混合物与 25 克 Macol® DNP-150 (<840 微米)一起混合。再按照实施例 3 的方法制备颗粒。大约回收到 93.4 克，其中 90.9% 大小在 250 到 1410 微米之间。所制备颗粒的物理特性是：长试管沉淀（5 分钟读数）——微量，堆积密度——0.5 克/ml，磨耗 37.5%，25℃ 水中崩解时间——2.18 分钟。于 45℃ 放置 3 周后的特性是：长试管沉淀（5 分钟读数）——微量，堆积密度——0.5 克/ml，磨耗——36.8%，25℃ 水中崩解时间——2.19 分钟。如实施例 3 中所述，这些颗粒放置后保持良好的化学稳定性。

实施例 5

把大约 1480 克甲基苯噻唑隆 (methabenzthiazuron)，9.80 克 Chlorsulfuron 的铵盐（工业用），5.16 克 Sellogen® HR，6.88 克 Petro® D425，12.90 克磷酸氢二铵，137.26 克高岭土，40 克 MgSO_4 ，和 48 克 Polyplasdone® XL-10 在 ACM 磨碎机中磨碎，其中进料速度 90 克/分钟，转速 11.000 rpm，分级器速度 6.000 rpm，并且通以 50 cfm 的气体。从磨碎机中可以回收到大约 1643 克磨碎的物质。将 522 克研磨的物质和 78 克小

于500微米的Pluronic® F108, 在实验室2.2升Vee型掺合机中结合分三批每批600克进行制粒。将这些物质混合并按实施例3所述加热到70℃, 此时可以出现颗粒。停止加热并使颗粒冷却至45℃, 再将其取出掺合机。从掺合机中可以获得大约1787克颗粒, 其中88.7%大小在250到1410微米之间。该颗粒的物理特性是: 长试管沉淀(5分钟读数)---0.015ml, 25℃水中崩解时间---1.70分钟, 堆积密度---0.5克/ml, 和磨耗---11.9%。这种物质通过了45℃和55℃结块试验。

实施例6

把下列物质锤磨:

86.9% 2.4-D 钠(工业用)(测定83%为酸)

1.3% 2-[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲基氨基]羧基]氨基]磺酰基]苯甲酸甲酯钠盐(92%测定为游离的磺酰脲类)

5.9% Morwet® D425

5.9% Morwet® EFW

把所得到的预混物以30rpm转速连续螺旋进料装入(62克/分钟)到直径35.6cm的圆盘型结块器(与水平面成56°角)中。使用外部混合, 气体雾化喷嘴将Molten Macol® DNP-150(95℃)连续喷雾到(23克/分钟)结块器中的预混合物上。Macol® 占所得颗粒总重量的25-30%。可以获得61%的1410到1680微米的颗粒。该颗粒磨耗39%, 长试管沉淀为0ml, 25℃水中崩解时间150秒。

实施例7

将实施例1中的预混合物计量连续地装入到一种2升容量的不锈钢转筒(10cm高×12cm直径)中, 使之与水平面成30°角以34rpm的速度旋转。用红外灯加热该转筒的外壁使转筒上的预混合物基底保

持在 70—77℃。大约从转筒中取出的 89% 的颗粒其大小是 250 到 1410 微米。这些颗粒的长试管沉淀为 0.01 ml，磨耗 40%，25℃ 水中崩解时间 64 秒。

实施例 8

将由 20 克 2.4 D 钠（验明为 84%），0.5 克的 2-[[N-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)-N-甲基氨基]羰基]氨基]磺酰基]苯甲酸甲酯钠盐（验明为 91%）和 3.6 克的 Macol® DNP-150 组成的预混合物按实施例 1 的方法研磨 2 分钟。然后筛出非尘状成份，发现所制得颗粒的 61% 大小在 149 到 840 微米之间而 89% 在 74 到 840 微米的范围内。后者颗粒尺寸范围的长试管沉淀为 0 ml，水中 25℃ 崩解时间 90 秒，磨耗是 40%。放置 1 周后没有任何活性成份分解，而于 55° 放置 2 周后有 3% 的磺酰脲类分解。

实施例 9

将下列成份结合制得大约 100 克的预混合物：

工业用 Chlorsulfuron	78.5 克
Macol® DNP-150	12.0 克
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	2.0 克
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2.0 克
Ac-Di-Sol®	2.75 克
Avicel® PH-105	2.75 克

按照实施例 1 方法把预混合物研磨成粉末，然后将其置于流化床制粒机上，并以热气体流化。将该床逐渐加热至 70℃（9—10 分钟）。随着粘合剂的软化而形成颗粒。停止加热，使颗粒冷却同时继

续流化。冷却之后，筛出颗粒产品。大约可以获得 7 6 克大小在 2 5 0 到 1 4 1 0 微米范围内的颗粒，该颗粒表现有如下特性。

2 5 ℃水中崩解时间	8 1 秒
结块 (1 天 / 5 5 ℃ / 3 . 5 K g / c m ²)	没有
- 6 ℃存放 1 周样品测试	7 4 . 4 %
5 5 ℃存放 1 周样品测试	7 5 . 8 %
长试管沉淀 (放置前后)	0 . 0 0 5 m l
磨耗	1 2 %

实施例 1 0

用下列物质结合制得 1 0 0 克的预混合物：

工业用Chlorsulfuron	77.0克
Hodag® E-100	10.0克
无水碳酸钠	2.0克
Polyplasdone® XL-10	2.0克
乙酸钠三水合物	2.75克

如实施例 9 所述研磨预混合物并制粒。获得大约 6 0 克的 2 5 0 到 1 4 1 0 微米的颗粒。2 5 ℃水中崩解时间平均 9 1 秒。5 5 ℃放置 4 天后无结块出现。

实施例 1 1

把下列物质结合制备 1 0 0 克的预混合物：

工业用Chlorsulfuron	77.0克
Iconol® OP-40	10.0克
无水碳酸钠	6.0克
Polyplasdone® XL-10	7.0克

乙酸钠三水合物 2.75克

如实施例 9 中所述把预混合物研磨和制粒。获得大约 5.7 克的 250 到 1410 微米的颗粒。25℃水中崩解时间是 6.9 秒。55℃ 4 天后无结块出现。磨耗为 3.4%。

实施例 12

把下列物质混合制备 100 克的预混合物：

苯甲酸 2 - [[4 - 乙氧基 - 6 - 甲基氨基 - 1, 3, 5 - 三嗪 - 2 - 基) 氨基羰基] 氨基 - 磺酰基] 甲酯	77.0克
Hodag® E-100	10.0克
无水MgSO ₄	6.0克
Polyplasdone® XL-10	7.0克

按实施例9所述研磨预混合物并制粒。获得大约59克250到1410微米的颗粒。25℃水中崩解时间为90秒。于55℃，4天后该颗粒不结块。磨耗是28%而长试管沉淀是0.005ml。化学稳定性极好。

实施例13

用下列成份组成预混合物重复实施例5的制粒步骤：

噻唑隆 (Methabenzthiazuron)	1460克
工业用Chlorsulfuron	10克
Pluronic® F108	240克
MgSO ₄	10克
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	90克
Morwet® D-425	50克
Avicel® PH-105	140克

可以制得83%产率的颗粒(250到1410微米),并且该颗粒具有如下特

性：长试管沉淀——0.015ml，结块——45℃时100克，25℃水中崩解时间-90秒，和磨耗-10%。.