

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A01N 25/12

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92100788.4

[45]授权公告日 2000年7月19日

[11]授权公告号 CN 1054494C

[22]申请日 1992.2.4 [24]颁证日 2000.5.18

[21]申请号 92100788.4

[30]优先权

[32]1991.2.6 [33]DE [31]P4103467.8

[32]1991.8.22 [33]DE [31]P4127757.0

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 德国 法兰克福

[72]发明人 鲁道夫·海恩里奇 托马斯·美尔
简·库科 莱那·西里希特

[56]参考文献

DE1542902 1970.4.16

DE1542902 1970.4.16

FR2290844 1976.6.11

FR2290844 1976.6.11

FR2398455 1979.2.23

FR2398455 1979.2.23

FR2645709 1990.10.19

FR2645709 1990.10.19

JP2108604 1990.4.20

JP2108604 1990.4.20

JP60036402 1985.2.25

JP60036402 1985.2.25

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

审查员 马士和

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有聚乙烯醇的可乳化颗粒剂及其制备方法
和用途

[57]摘要

本发明涉及植物保护剂的可水乳化的颗粒剂,它包括以液态或溶解形式存在的农药有效成分和一种至少部分水溶性的填料和成型物质,涉及它作为新的、优良的植物保护制剂的应用以及它的制备方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 其平均直径为 0.3 - 5mm 的, 在水中可乳化的颗粒剂, 含有 2 - 70 重量% 至少一种在水中不溶或微溶的农药有效成分,

20 - 80 重量% 的一种高沸点溶剂或溶剂混合物, 和 10 - 80 重量% 一个至少部分水溶性的填充 - 和成型物质, 该物质主要由聚乙酸乙烯酯部分皂化而得的一种聚乙烯醇组成, 且其皂化度为 72 - 99 摩尔%, 且在 20℃、4% 浓度的水溶液中测得的粘度为 2 - 18cp, 或主要由这样的聚乙烯醇的混合物组成。

2. 按照权利要求 1 的颗粒剂, 含有 0 - 20 重量% 一种或多种润湿剂和 0 - 20 重量% 常规配制助剂。

3. 按照权利要求 1 的颗粒剂, 其中的有效成分的一部分是呈磨得很细的固体形式, 另一部分是呈溶解的形式。

4. 按照权利要求 1 - 3 中之一的颗粒剂, 含有 10 - 40 重量% 至少一种农药有效成分, 20 - 60 重量% 一个高沸点溶剂或混合溶剂, 30 - 60 重量% 至少一种由聚乙酸乙烯酯经部分皂化得到的聚乙烯醇, 和

0 - 20 重量% 一种或多种润湿剂和 5 - 15 重量% 常规配制助剂。

5. 按照权利要求 1 - 3 中之一的颗粒剂, 含至少一种选自除草剂, 杀虫剂, 杀菌剂, 杀螨剂, 杀线虫剂, 外激素和忌避剂中的



有效成分，必要时还含有至少一种安全剂。

6. 按照权利要求 5 的颗粒剂，所选用的叶面作用除草剂的生物活性最好在有效成分呈溶解形式时发挥出来，必要时含有至少一种安全剂。

7. 按照权利要求 5 的颗粒剂，含有 2-[4-(6-氯-2-苯噁唑氧基)苯氧基]丙酸乙基酯 (Fenoxaprop-p-ethyl) 或它的外消旋体。

8. 按照权利要求 5 的颗粒剂，含有至少一种选自杀虫剂的有效成分。

9. 按照权利要求 8 的颗粒剂，含有至少一种选自拟除虫菊酯类的有效成分。

10. 按照权利要求 9 的颗粒剂，含有溴氰菊酯。

11. 按照权利要求 8 的颗粒剂，含有 (4-乙氧基苯基) - [3-(4-氯-3-苯氧基-苯基) - 丙基] - 二甲基 - 硅烷 (Silaf luofen)。

12. 制备按照权利要求 1-11 中之一的颗粒剂的方法，其特征在于，在一个流化床干燥器中除去颗粒剂成分的含水分散体中的水分。

13. 按照权利要求 1-11 中之一的颗粒剂在制备农药有效成分的含水制剂中的应用。

说明书

含有聚乙烯醇的可乳化颗粒剂 及其制备方法和用途

本发明涉及在水中可乳化的颗粒状植物保护剂,它是由呈液态或溶解形式的有效成分和一种至少部分水溶性的填充材料和成型材料组成的,涉及它作为一个新的,优良的植物保护剂的应用,本发明还涉及了它的制备方法。

市售植物保护剂主要是乳油(*EC*),浓乳液(*EN*),浓悬浮液(*SC*)以及可湿性粉剂(*WP*)。

喷洒液是将药剂放入水中并比如在搅动下喷洒。这些剂型有其优点,也有其不足,必须弄清楚有效成分的理化性质,最佳生理效应、毒性要求以及对使用者的安全性保证。

可湿性粉剂在制造和使用时会产生恼人的粉尘,此外还有在使用前体积计量不方便,乳油中含有易燃,对皮肤有刺激性及气味难闻的芳香族溶剂等缺陷。

浓悬浮液在长期贮存过程中会形成通过摇动难以消除的沉淀。其有效成分仅仅局限于可磨碎的物质。此外这一类型的剂型还有一个包装材料难以处理的问题。

这一缺点可通过使用一个新的剂型品种,即在水中可分散的颗

粒剂(WG)在很大程度上得以排除。这个剂型可自由流动,粉尘少并易于用体积计量。此外它可以不成问题地包装在聚乙烯容器,硬纸筒或多层铝箔做的大土壤袋中,这些包装品在药剂使用后很容易倒空,由于包装材料的体积不大易于运走。

水中可分散的颗粒剂其制备方法很多(见 *H. B. Ries "Granulicrtechnik und Granuliergerate" in Aufbereitungstechnik Nr. 3, 1970, S. 147 und M. Rosch U. R. Probst in Verfahrenstechnik 9(1975), S. 59 bis 64*)。

特别是用逆流和顺流传动的流化床方法制备在水中可分散的颗粒剂已为大家所熟知。

US-A-3920442 和 *GB-A-14013904* 以及 *M. Rosch. U. R. Probst in Verfahrenstechnik* 中记述了逆流制备方法,而在 *EP-A-26918*, *EP-A-141436* 和 *EP-A-1441437* 以及在 *Verfahrenstechnik 9(1975), S. 61, 62* 中记述了顺流制备方法。为了保证好的使用效果,在水中可分散的颗粒剂在放入水中时必须有很好的润湿性,最大可能地自动分散开并具备很好的悬浮性。

在 *DE-A-4013028* 中记述了含有化学糊精和/或乳糖,由两步法(喷洒干燥和造粒)制造的颗粒状可乳化的固体农药。

水中可分散的颗粒剂在实际应用中其最重要的前提是要求它有足够的生物活性,为达此目的通常加入润湿剂,它在喷洒液中的浓度为 0.2—0.4%(重量百分比)。润湿剂浓度太高了对选择性除

草剂来说可能会导致农作物产生药害,润湿剂量太少会降低药剂的使用效果。此外,润湿剂浓度过高,喷洒药液会形成太多的泡沫,影响使用过程和其效果,往往加入消泡剂也不能奏效。

从 *EP-A-224845* 中已知,具有除草活性的有效成分可加工成在水中可悬浮的颗粒剂(WG),并由此解决了可湿性粉剂在使用前会出现恼人的粉尘的缺陷。但是,这种不是依靠有机溶剂影响农药有效成分在叶表面渗透性的水中可悬浮的颗粒剂并非始终都具有最佳生物效应,更确切地说,在润湿剂用量过大时会产生药害。此外,在大部分情况下,恼人的泡沫也会带来上面所提到的困难。

在 *DE-A-2805106* 中还进一步记述了,借助于水溶性的聚乙烯醇,液态的非水溶性的填充材料在喷洒塔内包裹在直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的微胶囊粉末内。

此外,从 *GB-Patent 1305369* 中可知,通过喷洒干燥的方法可用水溶性的聚合物如聚乙烯醇或聚乙烯吡咯烷酮包裹植物油,得到直径为 $0.6\mu\text{m}$ 的微胶囊。

上面提到的两种制备方法所得的十分小的微颗粒也有着上面所述的粉尘烦扰和不易定量的缺陷。

这里提出了一个任务,即制备在水中可乳化的颗粒剂,它能解决上面所列举的所有缺陷,并成为能自由流动,没有粉尘,易于用体积计量,在水中可乳化的产品。这个产品除在水中必须有很好的润湿性外,在溶液中必须能自动分散,能形成易于使用的稳定的

乳液。

这个任务可参照奶粉采用可乳化的固体颗粒的方法解决。必要时把有效成分溶在一种有机溶剂中,有时也可添加其它的添加剂或助剂物质。

这个任务还可以采用一个相当惰性的,成膜的且有足够快的水溶性的物质包裹有效成分而得以满意地解决。比如,有多种聚乙烯醇符合这一要求。同样合适的是一些天然的或半合成的聚合物如凝胶、阿拉伯树脂,低分子量淀粉衍生物,(水解产物)藻酸钠,纤维素衍生物(低分子量的[®]Tylosen)如羟甲基纤维素,和合成的聚合物如已经提到的聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮以及这些所列举物质的混合物。优选聚乙烯醇。专业人员可以从这些物质中,特别是从已知的聚乙烯醇类物质中挑选那些被证明符合成膜要求、且具有水溶性等优良特性的物质,另一方面这些物质用于包裹有效成分时应不产生干扰。

令人惊奇地发现,应用上面所列举的水溶性物,特别是应用某些聚乙烯醇类或它们的混合物,按照上述采用逆流原理的流化床方法,可得到平均颗粒直径在 $0.3\sim 5mm$,主要是 $0.5\sim 2mm$ 的在水中可乳化的颗粒。这种颗粒没有粉尘,易于流动,易于用体积计量,在水中乳化性能良好。

令人吃惊的还有这样一个事实,即按上面所列举的操作方法得到了所希望的颗粒,而按照 *DE-A-2805106* 所述的方法以及 *GB*

—*Patent*1305369 所记述的方法得到了一种 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.6\sim 20\mu\text{m}$ 大小的颗粒,这是未料到的。此外,另人吃惊的是,为此制得的在水中可乳化的颗粒剂与相应的乳油相比其生物效应相同,或在有些情况下更优。

本发明因此涉及在水中可乳化的颗粒剂,它含有:

a)至少一个在水中不溶或仅仅微溶的农药有效成分,其含量为 2—70%,优选 10—40%(重量百分比)。

b)0—80%、优选 20—60%(重量百分比)的一个高沸点溶剂或混合溶剂,以多核芳香族溶剂为佳。

c)10—80%、优选 30—60%(重量百分比)的一个至少部分水溶性的填充和成型物质。

d)0—40%、优选 0—20%(重量百分比)的一个或多个润湿剂,优选的为选自烷基磺酸盐,烷基萘磺酸盐,烷基苯磺酸盐,烷基聚乙二醇醚磺酸盐,烷基磺酰琥珀半酯,脂肪酸—*N*—甲基牛磺酸 (*Fettsäure—N—methyltaunide*)、或上面这些润湿剂的混合物。

e)0—20%、优选 5—15%(重量百分比)常规的剂型用助剂物质,如填料,渗透促进剂,粘合剂和消泡剂。

通过加入磨碎的固体有效成分,可以使在水中可乳化的颗粒剂与在水中可分散的颗粒剂两者的原理结合起来。所以本发明还涉及这样的颗粒剂,它除了上面所描述的原理外还含有呈固体状、磨得很细的可分散的其它有效成分。当一个在有机溶剂中难溶的有效成

分应同另一个有效成分混配在一起时,这一方法特别适用,为了获得最佳的生物效应,将一个芳香族有机溶剂作为渗透促进剂是必要的或合适的。

这个方法的优点还在于,它可以使相互不能混合或互相之间有影响的有效成分具有结合的可能性。所以不同的有效成分互相可以结合或通过外界影响如借助水解或氧化反应引起的变化而不成问题地结合。

迄今为止,彼此互不相混的有效成分或者完全不可能混用,或者分开贮存,仅在使用前再直接混合使用。比如植物保护剂就是在喷洒罐内混合的。这个制剂通常可以利用这样一些有效成分,即它们由于熔点低,通过磨碎后难于或完全不可能转移到一个均匀分散的水相中,或这些有效成分在磨碎过程中要求一些特殊的安全保护措施。

可利用的农药有效成分有:除草剂和安全剂,杀虫剂、杀菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、外激素、忌避剂,它们在水中应该是不溶或微溶的。这些固体有效成分在下面列举的有机溶剂中应被证明具有一个好的或相当好的溶解性能。

对于除草剂,特别是在使用叶面作用的除草剂时,其以溶解的形式比加工成固体剂型更有利于药剂生物效应的发挥。一些合适的除草剂有效成分例子有苯氧基苯氧基—或杂芳氧基苯氧基丙酸烷基酯如 α -4-(2',4'-二氧苯氧基)-苯氧基-丙酸甲酯〔通用



名: 2,4-滴苯丙酸甲酮(A), 2-[4-(6-氟-2-苯噁唑基氧基)苯氧基]-丙酸乙基酯(B)或 2-[4-(6-氟-2-苯噁唑基氧基)苯氧基]-丙酸乙基酯(通用名: *Fenoxaprop-p-Ethyl*)(C), 二硝基苯胺化合物如 2,6-二硝基-4-三氟甲基-N,N-二丙基苯胺[通用名: 氟乐灵](D)或 2,6-二硝基-4-异丙基-N,N-二丙基苯胺[通用名: 异丙乐灵](E), 羟基苄腈衍生物如 2,6-二溴-4-羟基-苄腈辛酯(F), 二硝基酚化合物如 2-仲丁基-4,6-二硝基酚(通用名: 特乐酚)(G)。

在 EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-346620, EP-A-333131, EP-A-269806, EP-A-159290, DE-A-2546845, PCT/EP-90/02020 及 PCT/EP-90/01966 中记述的化合物适合作安全剂使用。

合适的杀虫剂例如亚硫酸 1,4,5,6,7,7-六氟-8,9,10-三降冰片-5-烯-2,3-亚基二甲酯[通用名: 硫丹], 2-(1-甲基-n-丙基)4,6-二硝基苯基-2-甲基丁烯酸酯[通用名: 乐杀螨], 磷酸酯如 O,O-二乙基-O-[1-苯基-1H-1,2,4-三唑-3-基]硫代磷酸酯(通用名: 三唑硫磷), 或拟除虫菊酯类如(S)- α -氟-3-苯氧基苄基(1R,3R)-3-(2,2-二溴乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯[通用名: 溴氟菊酯], 氟菊酯, 丙烯菊酯, 顺式菊酯, 右旋反丙烯菊酯, 苄呋菊酯, 环炔呋菊酯, 氟氟菊酯, 三氟氟菊酯, 氟氟菊酯, 2,2-二甲基-3-(2-氟-2-

三氟甲基乙烯基)一环丙烷羧酸 α -氟基-3-苯基-2-甲基苄基酯(FMC54800),甲氟菊酯,五氟苯菊酯,氟氟苯菊酯,氟菊酯,苄呋菊酯或四溴菊酯。氟酯菊酯,四溴菊酯,右旋反苄呋菊酯,氟菊酯和氟氟菊酯为佳,以溴氟菊酯为最佳。

还有一个适用的杀虫剂是(4-乙氧基苯基)-[3-(4-氟-3-苯氧基-苯基)-丙基]-二甲基-硅烷(Silaflaufen)。

所列举的拟除虫菊酯已知出自于GB-Patent1413491,1168797,1168798和1168799,FR-Patent2364884或EP-A-48186。菊酯可通过加入如胡椒丁醚、胡椒乙醚、芝麻油、增效砒、增效胺或八氟二丙醚而得到增效作用。

合适的杀菌剂是2-二乙氧基硫代磷酸氧基-5-甲基吡唑并[1,5a]嘧啶-6-羧酸乙酯[通用名:定菌磷],作为外激素的化合物是(E)-8-(E)-10-十二烷二烯醇或(Z)-7,8-环氧-2-甲基-十八烷,作为忌避剂的化合物是邻苯二甲酸二甲基酯。

上面所列举的除草剂(化合物(B)除外),杀虫剂以及忌避剂在H. Martin编写的“农药手册”第6版,1979中可以查到。除草剂(B)和(C)可在DE-A-2640730中查到,两个忌避剂在M. Beroza的“对害虫行为的化学控制”科学出版社, N.Y. 1970中有记载。

在添加分散剂的情况下,优选木质素磺酸盐,二萘基甲烷二磺

酸的钠盐,由甲酚,甲醛,亚硫酸钠和氧代磷酸得到的磷酸钠盐,由 *m*-甲酚,甲醛和亚硫酸钠而得到的磷酸钠盐,芳基磷酸和甲醛化钠盐的缩合产物,磷酸化聚苯乙烯基苯基聚环氧乙烷的三乙醇胺盐,聚乙烯醇,十二烷基苯磺酸钙以及各种长链烷基的烷基苯磺酸盐。

乳化剂用的是非离子型,阴离子型或阳离子型的表面活性物质,主要用的是非离子型与阴离子型的混合乳化剂。非离子型与阳离子型混合的表面活性剂也可以应用。优选的乳化剂是苯磺酸钙,乙氧基化的壬基酚,乙氧基化的脂肪醇,乙氧基化的蓖麻油,脂肪酸聚乙二醇酯,丙二醇-乙二醇-嵌段聚合物及它们的混合物,以及磷酸化的乙二醇-丙二醇-乙二醇嵌段聚合物。

作为有机溶剂主要是一些高沸点的芳香族溶剂如 1-或 2-甲基萘,二甲基萘或其它的多核芳香族溶剂。还有一些与水不能混溶的溶剂如芳香烃如烷基苯,二甲苯,脂肪烃类如石蜡油、植物油、脂环族化合物、烷醇如环己醇、异辛醇、醚、酮如环己酮,4-甲基环己酮,异佛尔酮,酯如苯甲酸乙酯和磷酸三正丁酯。对于呈液态的农药有效成分也可以不用有机溶剂。

优选的填充材料和成型材料是聚乙酸乙烯酯经皂化,最好是乙酸乙酯部分皂化得到的聚乙烯醇或它们的混合物,其水解度为 72~99Mol%,在 20°C、4%水溶液中测得的粘度为 2~18CP¹(例如[®]Mowiol-型)。本发明所用的聚乙烯醇经证实其分子量在 10000

至 200000 为好. 它们可以由相应的聚乙酸乙烯酯通过 72—99Mol% 的碱性皂化制备。

在实际制备时先制备水相(载体相), 即将填充物质或成型物质(比如聚乙烯醇)和润湿剂或分散剂加入到水中。然后将待乳化的有效物质溶解在溶剂中, 并在温和搅拌下分散到上面制得的水相中。在此过程中也可以加入一些助剂物质或其它磨细的固体有效成分。

通过搅拌或者必要时还有震荡实现分散的目的, 人们可以利用一些通常所用的装置, 比如带搅拌强度较大的搅拌锅或带合适搅拌装置的筒状反应器。整个制备过程可以不连续进行, 也可以用成套设备连续进行。在分散化加工过程中保持恒温, 也可以保持一段时间的恒温后再改变温度。温度应控制在 10~80℃, 最好在 20—50℃。

用这种方法可以得到一个在含水的聚乙烯醇溶液中的非水溶相的分散液。在这个分散液中, 据其搅拌强度即分散的程度, 其液滴的直径为 1—20 μm , 优选为 5—10 μm 。

在搅拌分散液过程中有时会出现泡沫干扰。遇此情况可以加入一个合适的消泡剂如磷酸三异丁基酯, 消泡剂 SF 或硅烷消泡剂, 使泡沫在很大程度上被抑制。

在分散过程中或过程之前或之后, 可按要求将 PH 调至一定值。在大部分情况下可免去这一附加的措施。

本发明的在水中可分散的颗粒剂是用这样一种方法制造的, 即

在一个逆流原理的流化床干燥器中连续制备粘胶状的分散液(乳化液,悬浮液或悬浮乳化液),用这种方法可以使产物中的水份在热空气流中得以除去。为了避免造成诸如粘状抽丝,在干燥设备壁上成膜,粘附在入口以及团块形成等困难,所用起始原料的粘度应在50~5000CP,最好在100~1000CP,其粘度与配料条件和干燥温度有关。

此外还必须考虑到,通过过于强的热处理会降低PVA膜的再溶解性。所以对于PVA来说其入口温度最好在100℃—150℃,出口温度最好在40℃~60℃,还要注意到形成的干燥的产品颗粒不要长时间在干燥设备壁上经受热负荷。通过前面的热处理过程,产品颗粒中残存的水份含量将小于0.5%(重量)。

用如此方法制得的颗粒的平均粒径在0.3~5mm,优选为0.5—2mm,它们易于流动,没有粉尘,易于用体积计量,在水中能形成稳定的乳液。填充材料占10~90%(重量),又以30—75%为好。

已经证明,本发明的颗粒剂在50℃贮存3个月后,产品性能基本上没有变化。

令人惊奇的是那些用已知的方法难于或完全不能制成稳定的乳化浓缩物的有效成分可以采用本发明的方法将其加工成可供使用的可乳化颗粒剂,在实际应用中,有效成分只需通过在水中简单地分散几分钟之内即可形成可供使用的稳定的乳化液。令人吃惊之处还在于作为填充材料和成型材料使用的聚乙烯醇水溶液也可以

同时起到润湿剂和分散剂以及乳化剂的作用,在有些情况下不再需要另加乳化剂。全部溶解或部分溶解的填充材料或成型材料,特别是聚乙烯醇,在按本发明制备的颗粒剂形成的乳化液中于植物表面可起到粘着剂的作用。

本发明在水中可乳化的颗粒剂还可以根据具体情况及特殊的应用要求通过添加其它的润湿剂,分散剂和/或乳化剂进行配制。

所以本发明的方法是以一种特殊方式加工有效成分,使其适合于在植物保护领域和害虫防治以及一些化学技术领域里应用。

本发明还涉及至少一个由聚乙酸乙烯酯经部分皂化而得到的聚乙烯醇的最通常的应用。它在制备一个在水中可乳化的颗粒剂中作为填充和成型材料使用,其重量百分含量为10—80%。颗粒剂中还含有2—70%(重量)、优选10~40%(重量)的至少一个能溶于一个高沸点溶剂或混合溶剂的有机化合物。

所以本发明的方法特别适合于所有呈液态的或能溶于一个有机溶剂的农药有效成分,这个农药有效成份或它们的溶液与水不能混合,其沸点高于水的沸点。

下面的实施例用于说明本发明的方法,但不限制本发明:

实施例1

将聚乙酸乙烯酯经部分皂化而得的一个粘度3CP(在20℃、4%水溶液条件下测定)、水解度为83Mol%的聚乙烯醇100g溶解在500g水中,在强烈搅拌下,缓缓加入用同样方法制得的粘度为



4CP、水解度为 88Mol% 聚乙烯醇 50g。

在继续搅拌下将在 260g 甲基萘中溶有 90g *Fenoxaprop-p-ethyl* 的溶液加入到上面得到的水相中,然后提高搅拌器转速,直至水相中形成直径为 5~10 μ m 的液滴。

然后将此分散液在实验室用的流化床干燥器内喷洒,从而得到直径 0.5~2mm 的在水中可乳化的颗粒,它没有粉尘,可自由流动,易于用体积计量,在水中乳化性好。

实施例 2

将聚乙酸乙烯酯经部分皂化而得到的一个粘度为 3CP (在 20 $^{\circ}$ C、4%的水溶液条件下测定)、水解度为 83%Mol%的聚乙烯醇 8Kg 溶在 30Kg 水中,在强烈搅拌下加入 1.5Kg 烷基二乙二醇醚硫酸钠。待盐溶解后,加入在 14Kg 亚甲基萘中溶有 3Kg *Fenoxaprop-ethyl* 和 1.5Kg 解草啞的溶液,搅拌直至在水相中形成直径 5-10 μ m 的液滴。

然后将上面得到的分散液在适量生产规模的流化床干燥器内喷洒,于是得到了直径为 0.5~2mm 的在水中可乳化的颗粒,它没有粉尘,可自由流动,易于用体积计量,在水中能形成稳定的乳化液。

实施例 3

将聚乙酸乙烯酯经部分皂化得到的一个粘度为 3CP (在 20 $^{\circ}$ C, 4%水溶液条件下测定)、水解度为 83Mol%的聚乙烯醇 100g 溶在 600g



水中,在强烈搅拌下缓缓加入 50g 用同样方法制备的粘度为 4CP、水解度为 88Mol% 的聚乙烯醇。然后再加入 20g 已在珍珠磨中磨至颗粒大小为 1—5 μ m 的磺酰脲类除草剂“滴叶净”,将水相均浆。在继续搅拌下再加入在 260g 甲基萘中溶有 69g *Phenoxyprop-p-ethyl* 和 30g 解草唑的溶液,然后提高搅拌器转速至水相中产生直径 5—10 μ m 的油状液滴。

然后将得到的悬浮乳液在一个实验室用的流化床干燥器内喷洒,得到直径为 0.5—2mm 的在水中可分散的颗粒,它具有上面已提到的优良的应用技术特性,在水中可形成稳定的悬浮乳化液。

实施例 4

将聚乙酸乙烯酯经部分皂化得到的粘度为 3CP (20 $^{\circ}$ C, 4% 水溶液条件下测定)、水解度为 83Mol% 的聚乙烯醇 100g 溶在 500g 水中,在强烈搅拌下缓慢加入用同样方法制得的粘度为 4CP、水解度为 88Mol% 的聚乙烯醇 50g。

向该水相中加入在 30g 甲基萘中溶有 20g 硫丹的溶液,提高搅拌器转速至水相中形成直径 5—10 μ m 的油状液滴。

将该分散液在实验室用的流化床干燥器内喷洒,得到直径为 0.5—2mm 的在水中可乳化的颗粒,它具有上面所述的优良的应用技术性能,在水中可形成稳定的乳化液。

实施例 5

将聚乙酸乙烯酯经部分皂水得到的一个粘度为 3CP (20 $^{\circ}$ C,

4%水溶液条件下测定),水解度为 83Mol%的聚乙烯醇 100g 溶在 600g 水中。在强烈搅拌下缓缓加入用同样方法制得的粘度为 4CP, 水解度为 88Mol%的聚乙烯醇 60g。

在继续搅拌下向该水相中加入在 219g 甲基萘中溶有 21g 溴氟菊酯的溶液,提高搅拌器转速至在水相中形成 5—10 μ m 直径的液滴。

然后将分散液在一个实验室用的流化床干燥器内喷洒,干燥得到在水中可乳化的颗粒,颗粒直径 0.5~2mm,它具有上面所述的优良应用技术性能,在水中能形成稳定的乳化液。

实施例 6

将聚乙酸乙烯酯经部分皂化而得到的一个粘度为 3CP(20 $^{\circ}$ C, 4%水溶液条件下测定)、水解度为 83Mol%的聚乙烯醇 100g 溶解在 600g 水中。在强烈搅拌下缓缓加入 60g 用同样方法制得的粘度为 4CP、水解度为 88Mol%的聚乙烯醇。

在继续搅拌下向这个水相中加入在 190g 甲基萘中溶有 50g *Silafluofen* 的溶液,提高搅拌器转速至水相中形成的液滴的直径达到 5—10 μ m。

然后将分散液在实验室用的流化床干燥器内造粒,其颗粒直径为 0.5—2mm,具有上面所述的优良应用技术特性,在水中可形成稳定的乳化液。