

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.<sup>4</sup>

A01N 25/12

A01N 25/30



# [12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 04564 A

[43] 公开日 1988年2月3日

(21) 申请号 87 1 04564

(22) 申请日 87.7.2

(30) 优先权

(32) 86.7.2 (33) JP (31) 154107/86

(71) 申请人 明治制药株式会社

地址 日本东京都

共同申请人 花王株式会社

(72) 发明人 小林敏之 砂塚贤介 横井慎司

鱼本胜人 渡边宰男 岩崎徹治

形部健一 松本忠雄 竹田信男

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 唐跃 俞辉君

[54] 发明名称 一种含农药化合物的颗粒状组合物的  
制备方法

[57] 摘要

含有一种农药化合物及高比例的、其量能使该化合物生物活性有效增强的、其类型可选择的阴离子表面活性剂的颗粒组合物易按下法制得:将含有该化合物和选择比例的阴离子表面活性剂及一或多种可选用的添加剂如固体赋形剂或水溶性填充剂的浓水溶液或水浆从有特制喷口的喷嘴喷出,以特定方法,在特别选择的操作条件下按逆流喷雾干燥法在一塔室内进行喷雾干燥处理。所得颗粒组合物,其每个球状颗粒是中空的,具有高流动性,在水中有良好解体或崩解性,并具有良好的水溶性或水分散性。

CN 87 1 04564 A

881A00596 / 01\_13

(BJ) 第1456号

1. 一种粒状组合物的生产方法，该粒状组合物含有农药化合物以及有效量的、能提高该农药化合物之生物活性的至少一种阴离子型表面活性剂，该粒状组合物具有很高的自重流动性、适宜的粘结性、良好的崩解性以及良好的水溶性或水分散性，而其飞散性很低，该方法包括：(i)采用逆流喷雾干燥法，在一塔室中对含有下述各成分的一种浓水溶液或水浆进行喷雾干燥：(a)作为所生产粒状组合物中之活性成分的农药化合物，(b)一种或多种硫酸盐型、磺酸盐型、磷酸盐型或羧酸盐型阴离子表面活性剂，和(c)一种或多种可选择加入的添加剂或赋形剂，这种添加剂或赋形剂是在需要时，根据所生产之组合物的形式或类型而有选择地掺混到组合物中的，该含水溶液或水浆中含有的农药化合物活性成分的量与所含有的阴离子表面活性剂的量之比在1 : 0.5 ~ 1 : 20 (重量比) 范围内，该塔室的下部设有作供入热气之用的进口，该塔室的上部或顶部设有供排出离塔气体之用的出口，该塔室的上部或顶部装有一个供将液态流体喷入到塔室中的喷嘴，此喷嘴的喷出口直径为0.5 ~ 4.0 毫米，该塔室的底部还设有一个出口，由此出口可将通过塔室的中部和下部而落到塔室底部，并在塔室底部之上聚积的干燥颗粒产品移至塔室之外，其中该水溶液或水浆的逆流喷雾干燥步骤是这样进行的：从上述供入热气用的进口将热气连续通入塔室内，从而在塔室的中部和上部形成一股连续的、向上流动的热气流，同时从位于塔室上部或顶部的所说排气口将气流不断引出塔室之外，并且，把待喷雾干燥的浓水溶液或水浆送至塔室中的上述喷嘴，并在5 ~ 250 公斤/平方厘米的喷压下——该喷压是在浓水溶液或水浆进入喷嘴时的喷嘴喷管后端处测得的，从该喷嘴的喷出口将该浓水溶液或水浆向下喷出而送入塔室上部向上流动的热气流中，用上述方法将该浓水溶液或浆液连续雾化，这样，雾化的上述水溶液或水浆就在向上流动的热气流中形成无数细小液滴，并

且，在这种逆流喷雾干燥过程中，使所形成的细小液滴在塔室内从下向上不断上升的向上流动热气流中以低速降落，于是下降中的所有细小液滴均被上升热气流加热而蒸发出液滴中一部分水分，形成其外表面因干燥而皱缩、其粒径低于雾化时液滴初始粒径的液滴，而且在这种逆流喷雾干燥过程中，让具有上述之干缩表面的液滴在上升热气流中继续下降而进一步加热，以从下降中的液滴中进一步蒸发出水分，直至每个下降中的液滴内部有空洞形成并且所有下降液滴均被完全干燥而形成一种膨化、干燥且无粘性的固体颗粒，这种固体颗粒是中空的，其粒径大于雾化时液滴的初始粒径，此时，所形成的这种膨化和干燥的固体颗粒继续在上升热气流中降落，并且，上述水溶液或水浆的逆流喷雾干燥步骤是在下述条件下进行的：在从塔室下部供入热气的进口处，所送入热气的进口温度保持在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，协调地控制从进口向塔室内供入热气的速率和从喷嘴喷入上述水溶液或水浆的喷速，使从塔室上部或顶部排出的离塔气体的出口温度保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，(ii)让所形成的干燥且无粘性的固体颗粒落在塔室底部并聚积在塔室底部之上，以及(iii)从塔室底部的上述干燥颗粒产品排出口将所聚积的含有农药化合物、阴离子表面活性剂以及可选择加入的添加剂或赋形剂的干燥固体产品移出。

2.根据权利要求1的方法，其中使用的农药化合物选自下述一类化合物：它们具有生物活性，可用做杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、除莠剂、杀螨剂、植物生长调节剂、诱虫剂、驱虫剂或种子消毒剂。

3.根据权利要求1的方法，其中待喷雾干燥的浓水溶液或水浆中含有下述成分：(a)一种农业用化合物，此化合物的重量百分比浓度为 $10\sim 60\%$ ，(b)一种阴离子表面活性剂，其重量百分比浓度为 $5\sim 60\%$ ，和(c)作为可选用添加剂的一种磨成细粉的水不溶性固体赋形剂，该固体赋形剂的重量百分比为 $2\sim 60\%$ ，或作为可选用添加剂的一种水溶性增量剂，此增量剂的重量百分比浓度为 $2\sim 60\%$ ，以及余量的水，上述水溶液或水浆中农

药化合物、阴离子表面活性剂与可选用的添加剂三者的总重量占该水溶液或水浆重量的10~80%，而农药化合物的量（或浓度）与阴离子表面活性剂的量（或浓度）之比在1：0.5~1：20（重量比）范围内。

4.根据权利要求1的方法，其中所制得的粒状组合物基本上呈球形颗粒状，其平均粒度在0.2毫米~1.2毫米范围内，每颗球形粒状物内部都是中空的。

一种含农药化合物的颗粒状组合物的制备方法

本发明涉及一种方法，可用于制备含有农药化合物的一种颗粒状组合物或粒状制剂。具体些说，本发明涉及制备含有下述成分的颗粒状组合物的一种方法：作为有效成分的一种农药化合物，以及有效量的至少一种阴离子表面活性剂；后者起增强该农药化合物的预期有用生物活性的作用。

人们已将不同种类的农药，如杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、除莠剂、杀螨剂、植物生长调节剂、诱虫剂、驱虫剂、种子消毒剂配制成多种形式加以应用，如：浓缩乳化液、乳浊液、可湿性粉、可流动粉、细粒、颗粒、水溶性颗粒等等。在它们中间，由于可湿性粉和水溶性颗粒的贮存寿命长，生产成本低，对环境没有或几乎没有污染，对庄稼没有或几乎没有毒害，因此被认为是较好的剂型。

而为了保证农用组合物中的主要活性成分——农药化合物能最大限度地发挥其预期的有用生物活性，人们已经在研究和试验在农业用组合物中掺入不同种类的表面活性剂，这些掺入的表面活性剂可作为增强组合物中的主要成分——农药化合物的预期有用生物活性的添加剂或辅助剂。近年来，进一步开发新的和实用的农药化合物变得越发困难。因此，在农用组合物中掺入一些选择类型的表面活性剂以增强常规的或已知的农药化合物的生物活性就变得十分重要了。

然而，当制备可湿性粉或水溶性颗粒组合物时（这两种组合物内含农药化合物作为主要成分，以及高比例的有效量和足量的表面活性剂，上述量的表面活性剂可增强或增加该农药化合物的预期的有用生物活性），无论是采用常规的混合研磨制粒方法（即，将配制上述可湿性粉或水溶性颗粒的组分混合在一起并磨细），还是采用已知的制粒方法（即，将组合物的组

分混合在一起，再用常规制粒机制粒)，或是采用已知的并流喷雾干燥方法（此方法在许多文献中都有记载，包括日本专利申请第一次公开第64904/85号的实施例1中所记载的方法，其中是在一个并流喷雾干燥设备内将含有某些杀真菌剂和某些高分子分散剂的水混悬液喷成雾状，在并流热空气中进行喷雾干燥），都不能制得具有满意性质的可湿性粉产品和水溶性颗粒产品。例如，当用下述方法制备这两种产品时，——即，将作为主要成分的农药化合物及高比例的表面活性剂（其量足以使该农药化合物的预期的有用生物活性增加）与一定量的水相混合，然后用常规的制粒设备将这些含水混合物制成颗粒——，由于所述含水混合物中有过多的泡沫，使得制粒方法很难实施。即使颗粒状产品可以用制粒机制成，这种颗粒产品（还有用并流喷雾干燥的方法制成的颗粒产品）也有许多缺点。例如：颗粒的粘结性或颗粒在水中解体或崩解而分散的性能不良，颗粒在水中的溶解性和分散性能不良，而人们所不希望的颗粒飞散或变成非常细的粉尘的倾向却出现了。

本发明的发明人为克服上述困难而进行了广泛的研究。结果发现，如果在制得含有农药化合物和某些所选择类型的阴离子表面活性剂的浓水溶液或水浆之后，按下文所述的特殊方式，并在下文所述的特殊操作条件下将其雾化并进行逆流喷雾干燥，那么，即使是将农药化合物与高比例的多种阴离子表面活性剂（其量可有效地使该农药化合物的预期的有用生物活性增加）一起使用，也能制得没有上述缺点的颗粒状组合物或颗粒制剂；这种组合物或制剂具有令人满意的优良特性。本发明就是在上述发现的基础上完成的。

另一方面，我们已经知道采用并流喷雾干燥方法将各种不同材料制备成固体颗粒产品的常规技术，这些技术在许多文献中都有报道，例如《化学与加工工程丛书·喷雾干燥》，K. Masters著，伦敦 Leonard Hill Books (An Intertext Publisher) 出版 (1972)。

本发明提供一种粒状组合物的生产方法，该粒状组合物含有农药化合物以及有效量的、能提高该农药化合物之生物活性的至少一种阴离子型表面活性剂，该粒状组合物具有很高的自重流动性、适宜的粘结性、良好的崩解性以及良好的水溶性或水分散性，而其飞散性很低，该方法包括：(i) 采用逆流喷雾干燥法，在一塔室中对含有下述各成分的一种浓水溶液或水浆进行喷雾干燥：(a) 作为所生产粒状组合物中之活性成分的农药化合物，(b) 一种或多种硫酸盐型、磺酸盐型、磷酸盐型或羧酸盐型阴离子表面活性剂，和(c) 一种或多种可任意加入的添加剂或赋形剂，这种添加剂或赋形剂是在需要时，根据所生产之组合物的形式或类型而有选择地掺混到组合物中的，该含水溶液或水浆中含有的农药化合物活性成分的量与所含有的阴离子表面活性剂的量之比在1 : 0.5 ~ 1 : 20 (重量比) 范围内，该塔室的下部设有作供入热气之用的进口，该塔室的上部或顶部设有供排出离塔气体之用的出口，该塔室的上部或顶部装有一个供将液态流体喷入到塔室中的喷嘴，此喷嘴的喷出口直径为0.5 ~ 4.0 毫米，该塔室的底部还设有一个出口，由此出口可将通过塔室的中部和下部而落到塔室底部，并在塔室底部之上聚积的干燥颗粒产品移至塔室之外，其中该水溶液或浆液的逆流喷雾干燥步骤是这样进行的：从上述供入热气用的进口将热气连续通入塔室内，从而在塔室的中部和上部形成一股连续的、向上流动的热气流，同时从位于塔室上部或顶部的所说排气口将气体流不断引出塔室之外，并且，把待喷雾干燥的浓水溶液或水浆送至塔室中的上述喷嘴，并在5 ~ 250 公斤/平方厘米的喷压下——该喷压是在浓水溶液或水浆进入喷嘴时的喷嘴喷管后端处测得的，从该喷嘴的喷出口将该浓水溶液或水浆向下喷出而送入塔室上部向上流动的热气流中，用上述方法将该浓水溶液或水浆连续雾化，这样，雾化的上述水溶液或水浆就在向上流动的热气流中形成无数细小液滴，并且，在这种逆流喷雾干燥过程中，使所形成的细小液滴在塔室内从下向上不断上升的向上流动热气流中以低速降落，于是下降中的所有

细小液滴均被上升热气流加热而蒸发出液滴中一部分水分，形成其外表面因干燥而皱缩、其粒径低于雾化时液滴初始粒径的液滴，而且在这种逆流喷雾干燥过程中，让具有上述之干缩表面的液滴在上升热气流中继续下降而进一步加热，以从下降中的液滴中进一步蒸发出水分，直至每个下降中的液滴内部有空洞形成并且所有下降液滴均被完全干燥而形成一种膨化、干燥且无粘性的固体颗粒，这种固体颗粒是中空的，其粒径大于雾化时液滴的初始粒径，此时，所形成的这种膨化和干燥的固体颗粒继续在上升热气流中降落，并且，上述水溶液或水浆的逆流喷雾干燥步骤是在下述条件下进行的：在从塔室下部供入热气的进口处，所送入热气的进口温度保持在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，协调地控制从进口向塔室内供入热气的速率和从喷嘴喷入上述水溶液或水浆的喷速，使从塔室上部或顶部排出的离塔气体的出口温度保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，(i)让所形成的干燥且无粘性的固体颗粒落在塔室底部并聚积在塔室底部之上，以及(ii)从塔室底部的上述干燥颗粒产品排出口将所聚积的含有农药化合物、阴离子表面活性剂以及可选择加入的添加剂或赋形剂的干燥固体产品移出。

根据本发明的方法所制备的颗粒组合物或制剂，其中作为主要有效成分的农药化合物可以是任何一种具有杀虫剂、杀真菌剂、杀细菌剂、除莠剂、杀螨剂、植物生长调节剂、诱虫剂、驱虫剂、种子消毒剂等的生物活性的化合物及其他一些已知的农药。

在本发明的方法中，待喷雾干燥的浓水溶液或水浆可以含有：(a)一种农药化合物，此化合物的重量百分比浓度为 $10\sim 60\%$ ，(b)一种阴离子表面活性剂，其重量百分比浓度为 $5\sim 60\%$ ，和(c)作为可选用添加剂的一种磨成细粉的水不溶性固体赋形剂，该固体赋形剂的重量百分比为 $2\sim 60\%$ ，或作为可选用添加剂的一种水溶性增量剂，此增量剂的重量百分比浓度为 $2\sim 60\%$ ，以及余量的水，上述水溶液或含水浆液中农药化合物、阴离子表面活性剂与可选用的添加剂三者的总重量占该水溶液或水浆重量的 $10$

~80%，而农药化合物的量（或浓度）与阴离子表面活性剂的量（或浓度）之比在1 : 0.5 ~ 1 : 20（重量比）范围内。

需要时，待喷雾干燥的水溶液或水浆还可以含有一种聚氧化烯烃衍生物类型的非离子表面活性剂作为可选择加入的添加剂(c)中的一种（其作用在下文中解释），只要该水溶液或水浆中活性成分(a)、表面活性剂(b)和添加剂(c)三者的总重量占该水溶液或水浆重量的10% ~ 80%即可。

下面是一些已知阴离子表面活性剂的实例，它们可用做待喷雾干燥的浓水溶液或水浆中的成分(b)：

(i) 硫酸盐型

(C<sub>8-22</sub>)-烷基硫酸盐；

聚氧化烯烃(C<sub>8-22</sub>)-烷基醚硫酸盐；

聚氧化烯烃(C<sub>4-11</sub>)-烷基芳基醚硫酸盐；

以及

聚氧化烯烃苯乙烯酚醚硫酸盐；

(ii) 磺酸盐型

(C<sub>4-16</sub>)-烷基苯磺酸盐；

磺基琥珀酸二烷酯的盐；

(C<sub>4-16</sub>)-烷基二苯醚磺酸盐；

$\alpha$ -(C<sub>8-12</sub>)-烯烴磺酸盐；

(iii) 磷酸盐型

(C<sub>8-22</sub>)-烷基磷酸盐；

聚氧化烯烃(C<sub>8-22</sub>)-烷基磷酸盐；

聚氧化烯烃(C<sub>4-16</sub>)-烷基苯基醚磷酸盐；

(iv) 羧酸盐型

油酸钾；

部分氢化牛脂肪酸钾皂；

硬脂酸钠，

混合脂肪酸钠皂。

在上面列举的表面活性剂中，较好的是烷基硫酸盐、聚氧化烯烃烷基醚硫酸盐、烷基磷酸盐和聚氧化烯烃烷基磷酸盐。

有很多农药化合物可以用作本发明所述的浓水溶液或水浆中的活性成分(a)，以下是一些合适的杀虫剂的例子：

(i) 拟除虫菊酯，如：腈氯苯苯醚菊酯（ $\alpha$ - 氰基-3- 苯氧基苄基-2-(4- 氯苄基)-3-甲基戊酸酯）和bithroid（ $\alpha$ - 氰基-(4-氟-3- 苯氧基) 苄甲基-3-(2,2- 二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯）；

(ii) 有机磷化合物，如：敌敌畏(2,2- 二氯乙烯二甲基磷酸酯)、杀螟松(二甲基4-硝基- 间甲苯基硫代磷酸酯)、马拉松(S- (1,2-双(乙酰基) 乙基) 二甲基二硫代磷酸酯)、乐果(二甲基 S-(N- 甲基氨基甲酰甲基) 二硫代磷酸酯)、稻丰散(S- (  $\alpha$ -(乙酰基) 苄基) 二甲基二硫代磷酸酯)和倍硫磷(O, O- 二甲基- O-3- 甲基-4- 甲硫基苯基硫代磷酸酯)，

(iii) 甲氨酸酯，如：丁苯威(O- 丁基苯甲基甲氨酸酯)、速灭威(O-(3-甲基苯基)-N- 甲基甲氨酸酯)、灭杀威(3,4- 二甲基苯基- N- 甲基甲氨酸酯)和西维因(1- 萘基- N- 甲基甲氨酸酯)，

(iv) 其他，如：灭多虫(O- (1-( 甲硫基) 乙基叉胺基) - N- 甲基甲氨酸酯)和杀螟丹(盐酸1,3-双(氨基甲酰硫基)-2- (N, N- 二甲基氨基) 丙烷)。

适用的杀螨剂的例子可以包括死螨特(O- ( 2-(对叔丁基苯氧基) 异丙氧基) 异丙基- O- 氯乙基亚硫酸酯)、乐杀螨(二甲基丙烯酸-2,4- 二硝基-6- 仲丁基苯基酯)、丙酯杀螨醇(4,4- 二氯代二苯乙醇酸异丙酯)、乙酯杀螨醇(4,4- 二氯代二苯乙醇酸乙酯)、开乐剂(1,1- 双(对氯苯基)-2,2,2-三氯乙醇)、苯螨特(乙基- O- 苯甲酰基-3- 氯-2,6-

二甲氧基苯基羟肟酸酯)、三环锡(氢氧化三环己基锡)和克螨特(2-(对叔丁基苯氧基)环己基-2-炔丙基亚硫酸酯)。

可列出的杀真菌剂的例子有:有机硫化合物,如代森锌〔亚乙基-1,2-双二硫代氨基甲酸锌〕、代森锰〔亚乙基-1,2-双(二硫代氨基甲酸)锰〕和福美双〔双(二甲基氨基硫代甲酰)化二硫〕,以及各种其它化合物,如苯菌灵(1-(丁胺基甲酰基)-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯)、敌菌丹(N-四氯乙硫基-4-环己烯-1,2-二甲酰亚胺)、百菌清(四氯代间苯二腈)、氯唑灵(5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噻二唑)、甲基托布津(1,2-双(3-甲氧羰基-2-硫脲基)苯)、四氯苯酞(4,5,6,7-四氯苯酞)、异稻瘟净(O,O-二异丙基-S-苄基硫代磷酸酯)、克瘟散(O-乙基-S,S-二苯基二硫代磷酸酯)和噻菌灵(3-烯丙氧基-4,5-苯并异噻唑-1,1-二氧化物)。

可列举的除莠剂的例子有:敌稗〔N-(3,4-二氯苯基)丙酰胺〕、杀草丹〔S-(4-氯苄基)-N,N-二乙基硫代氨基甲酸酯〕、草不绿〔N-(甲氧甲基)-N-氯乙酰-2,6-二乙基苯胺〕、草甘膦〔N-(磷酰甲基)甘氨酸异丙胺盐〕、敌草隆〔N-(3,4-二氯苯基)-N,N-二甲基脲〕、对草快(二氯化-1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶噻)、gluphosinate〔DL-高丙氨酸-4-基(甲基)次膦酸铵〕、L-高丙氨酸-4-基(甲基)次膦酸铵以及 Bialaphos〔L-2-氨基-4-((羟基)(甲基)膦基(phosphinoyl))丁酰-L-丙氨酸-L-丙氨酸或其钠盐〕。

植物生长调节剂的例子可包括抑芽丹(马来酰肼)、Esrel(2-氯乙基膦酸)等。

当待用本发明的方法制备的含农药化合物的颗粒状组合物为可湿性粉或微颗粒时,可将磨成细粉的含有一种或多种粉末状无机材料的非水溶性固体载体作为添加剂(c)掺入含农药化合物的浓水溶液或水浆中,以可湿性粉产品的重量为准,所述载体的掺入量可达60%(重量),且以在2~50%

(重量)的范围内为宜。作为载体(c)添加的粉末状无机材料的例子有：叶蜡石、滑石、硅石、高岭土、碳酸钙、硼润土、粉状硅质岩类、粉状石灰石、酸性粘土、粉状硅藻土、石膏、浮石粉、贝壳粉、云母粉、胶状水合硅酸钠等。

为制备可湿性粉形式的颗粒状组合物，可将分散剂作为添加剂(c)加入到上述浓水溶液或水浆中。以可湿性粉产品的重量为准，分散剂的加入量可达50% (重量),且以在4 ~ 40% (重量)的范围内为宜。

当将上述可湿性粉产品与水混合时，分散剂会有助于使其颗粒崩裂、解体而分散于水中并在水中形成稳定的分散液。为此，所用的分散剂常可由以下(1) ~ (3)这几类物质中选取：

(1) 主要由一种或多种选自不饱和羧酸及其衍生物的单体所组成的水溶性或水分散性聚合物。

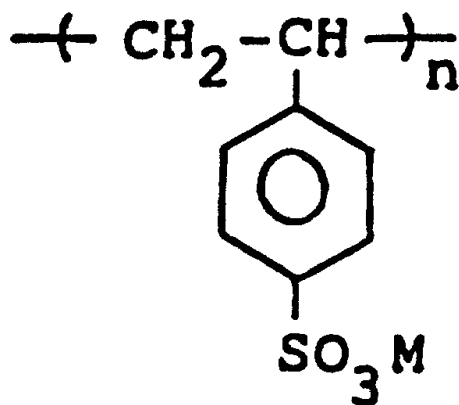
构成上述聚合物(1)的单体的典型例子包括：不饱和一元羧酸，如丙烯酸和甲基丙烯酸；不饱和二元羧酸，如马来酸；不饱和一元或二元羧酸的衍生物，例如这些酸的烷基酯（如甲酯）、碱金属盐（如钠盐）、铵盐或有机胺盐（如三乙醇胺盐）及其混合物。除这些单体外，还可加入共聚单体（如醋酸乙烯酯、异丁烯、二异丁烯和苯乙烯作为可共聚组分。这些单体可用任何已知的工艺进行聚合或共聚合。只要所形成的聚合物能在水中溶解或分散，则对所用单体的比例和所达到的聚合度并没有特别的限制。

上述的聚合物(1)的典型例子可以举出：丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物、丙烯酸与丙烯酸甲酯的共聚物、丙烯酸与醋酸乙烯酯的共聚物、丙烯酸与马来酸的共聚物、马来酸与异丁烯的共聚物、马来酸与苯乙烯的共聚物以及这些聚合物与碱金属、氨以及有机胺生成的盐。也可使用两种或多种这些聚合物的混合物。

(2) 主要由苯乙烯磺酸盐（作为单体单元）组成的水溶性或水分散性

聚合物。

通过使苯乙烯磺酸盐聚合或使聚苯乙烯磺化可很容易地制得苯乙烯磺酸盐的均聚物。苯乙烯磺酸盐的均聚物具有以下结构：



其中M代表碱金属（如Li、Na和K）、 $\text{NH}_4^+$ 、烷基胺或烷醇胺。这些均聚物的分子量一般可高于大约1000，且以在大约10,000~3,000,000的范围之内为宜。

上述聚合物(2)也可由是苯乙烯磺酸盐与一种或多种共聚单体的共聚物。通过用已知方法使苯乙烯磺酸盐与一种或多种共聚单体共聚合或使苯乙烯-共聚单体的共聚物磺化可很容易地制得这类聚合物。可用于此目的的共聚单体可以是：疏水单体，如丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、乙烯基烷基醚、醋酸乙烯酯、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、二异丁烯、氯乙烯、二氯乙烯、丙烯腈和苯乙烯；以及亲水单体，如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、乙烯醇、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸和甲代烯丙基磺酸。较好的共聚物是(甲基)丙烯酸与苯乙烯磺酸共聚物盐。上述共聚物中(甲基)丙烯酸与苯乙烯磺酸的摩尔比在1:10至10:1的范围内，且以在1:3和7:1之间为宜。所述共聚物的平均分子量一般可在1,000和1,000,000之间，且以在10,000和700,000之间为宜。所述共

聚物的盐的例子包括钠盐、钾盐、铵盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐、单异丙醇胺盐、二异丙醇胺盐、三异丙醇胺盐以及2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇盐。只要不影响所用的分散剂的性能，如需要的话，这些盐可以是未完全中和的盐。

(3) 不带有或带有一个或多个羟基的磺化的芳族化合物的水溶液甲醛缩合物及其盐。

具体地讲，石油磺酸衍生物、木素磺酸衍生物、萘磺酸衍生物、烷基苯磺酸衍生物的甲醛缩合物是其典型代表。

举例来说，通过用常用方法使诸如萘、烷基取代的苯、烷基取代的萘、烷基取代的蒽、木素或富含芳香族化合物的石油馏分磺化，然后通过磺化产物的成盐反应，再通过与甲醛的缩合反应可以制得作为本发明所用分散剂的上述甲醛缩合物(3)。在上述最后一步中，缩合度宜为2 ~ 30，3 ~ 10更好。缩合度低于2时，缩合产生的效果不显著，而当缩合度大于30时，所得聚合物的分子量太高，在实践中产生麻烦或困难（这可能是由于其水溶性下降过多造成的）。

许多芳香族化合物可用来制备上述甲醛缩合物(3)，其中以木质素、二甲苯、甲苯、萘、其烷基含有1 ~ 6个碳原子的烷基萘及其混合物为佳。所述甲醛缩合物的盐可包括它们的碱金属盐（如钠盐和钾盐）、碱土金属盐（如钙盐）、铵盐和胺盐。

还可以将聚氧化烯烃衍生物类型的一种或多种非离子型表面活性剂(d)作为可掺入到待按本发明的方法喷雾干燥的含农药化合物的浓水溶液或水浆中的添加剂(c)使用，以便进一步提高所需要的农药的有用的生物活性。

为此，聚氧化烯烃衍生物类型的非离子型表面活性剂(d)与农药活性组分(a)的比例（用(a) : (d)的重量比表示）宜在1 : 0.1至1 : 20的范围内，在1 : 0.5和1 : 10之间更好。

阴离子表面活性剂(b)与聚氧化烯烃衍生物类型的非离子型表面活性

剂之相对比例 (用 (b) : (d) 的重量比表示) 宜在 1 : 4 ~ 1 : 0.25 的范围内, 且以在 1 : 3 ~ 1 : 0.33 之间更好。

聚氧化烯烃衍生物类型的非离子型表面活性剂 (d) 的例子有:

- (1) 聚氧化烯烃 (C<sub>8-22</sub>)- 烷基醚,
- (2) 聚氧化烯烃 (C<sub>4-16</sub>)- 烷基芳基醚,
- (3) 聚氧化烯烃芳基醚,
- (4) 聚氧化烯烃 (C<sub>8-22</sub>)- 烷基酯,
- (5) 聚氧化烯烃 (C<sub>8-22</sub>)- 烷基脱水山梨糖醇酯,
- (6) 聚氧化烯烃 (C<sub>8-22</sub>)- 烷基山梨糖醇酯,
- (7) 聚氧化烯烃 (C<sub>8-22</sub>)- 烷基甘油酯,
- (8) 聚氧化烯烃嵌段聚合物,
- (9) 聚氧化烯烃嵌段聚合物烷基甘油酯。

当含农药化合物的颗粒状组合物为水溶性固体颗粒制剂 (即水溶性颗粒) 时, 掺入到浓水溶液或水浆 (这是待喷雾干燥的起始原料) 中的添加剂 (c) 可包括水溶性增量剂, 其中含有一种或多种水溶性无机材料 (如芒硝 (即十水合硫酸钠)、硫酸铵、氯化钠等) 以及水溶性有机材料 (如糖类或蔗糖、脲等)。此外, 参照所需特定制剂的设计和组成, 添加剂 (c) 还包括任何常用于制备农药制剂的普通添加剂, 条件是不能对本发明的功能和效果产生不利的影响。

组分 (a) 至 (c) 的总浓度, 即农药化合物 (a)、阴离子表面活性剂 (b) 和可加入可不加入的添加剂 (c) 三者的总浓度 (以在本发明的方法中待喷出雾化的浓水溶液或水浆为准) 一般在 10~80% (重量) 的范围内, 且以在 30~70% (重量) 的范围内为宜, 其余部分为水。

本发明方法中所用的塔室是一种喷雾干燥室, 在这里, 待喷雾干燥的水浆或浓水溶液经喷嘴被喷入此室并在此雾化。一般讲, 本方法中所用的塔室可以设计成具有与例如在凯·马斯特斯 (K·Masters) 所著的上面

提到的文献《化学与加工工程丛书·喷雾干燥》的第17页和第75页上所示的传统的逆流喷雾干燥塔相似的结构。塔室的设计宜使中轴线为垂直式的，当然塔室的中轴线多少偏离一点垂线也是可以的。塔室的水平截面宜为圆形或椭圆形。当然，塔室的水平截面边可以是方形或多角形的。本方法中用的喷雾干燥塔室的形状宜为：其上部、中部和下部为圆筒形，塔室的顶部为圆锥形，其底部为倒圆锥形。供入干燥热气的进口可以有多个，它们在塔的圆柱形塔身的下部的圆环形壁上等距排布，且它们均与供给热气的的一个导管相通，这样热气可以自该导管以相同的或基本相同的速率从这些进口通入塔室。离开塔室的气体的导出口设在塔的圆锥形顶部的顶点最方便。用于雾化浓水溶液或水浆的喷嘴可设在塔室的顶部或上部合适的位置上，或设在塔室的塔顶附近。用喷雾干燥法制得的、在塔室下部的已干燥农药组合物颗粒状产品可以方便地从用来移去干燥颗粒产品的出口排出，该出口设在塔室的倒圆锥形底部的底端。

在本发明的方法中，通过用喷嘴在塔室上部喷射出和雾化含农药化合物的浓水溶液或水浆而形成的该浓水溶液或浆液的微小液滴在由塔室中部至上部向上连续流动的干燥热气中以较慢的速度下降。液滴在此慢速下落过程中被干燥热气加热，这样一部分水分自液滴中蒸发掉了，而且滴状物的外表面被干燥，液滴收缩为粒径减小了的滴状物（由于一定量的水份自液滴中蒸发走了，各液滴的体积减小了）。随着这种部分干燥了的、粒径减小了的液滴继续下落到塔室的更低处，液滴与温度高得多的干燥热气流（与通过塔室较高部位的干燥热气流相比）相接触，这样，与塔室的较高部位相比，液滴在塔室的较低部位受到更为强烈的加热作用。在此期间，水份进一步从各液滴的中心区域蒸发掉，且各液滴的中心内部形成了基本上是空的区域，随后，各滴状物发生膨胀或外表体积增加，这既是由于滴状物中的阴离子表面活性剂具有热塑性，也是由于各滴状物体发生了热膨胀。各滴状物在形成内部空洞及发生膨胀的过程中可进一步脱水，形成完

全干燥且无粘性的固体颗粒，该固体颗粒内部相当大的空区域，其粒径比刚把含农药的浓缩水溶液或水浆雾化时形成的液滴的粒径大。

在本发明的方法中，待干燥的液滴或颗粒在停留在上行干燥热气流的过程中不断浮动下降。与进行液滴喷雾干燥的并流喷雾干燥法（其中干燥热气流与雾化液滴的移动方向相同）相比，本发明方法的液滴或颗粒在上行干燥热气流中的总滞留时间比较长一些。而且，在本发明的方法中，随着待干燥的液滴或颗粒继续下降，能使它们与温度高得多的干燥热气流相接触，这样，在待干燥的颗粒物料中以高比例存在的阴离子表面活性剂的热塑性就可以起作用，从而能从待干燥的液滴或颗粒状物的中心内部蒸去更多的水分，结果在每一液滴或颗粒状物中形成了一个相当大的空洞，液滴或颗粒状物的体积扩大了，或者说其外体积（表观体积）增加了。所以，最后得到的膨大的、完全干燥的固体颗粒便获得了这样的结构：每个干燥颗粒内部形成了空洞或空穴。

在本发明方法中，供入喷雾干燥塔室中的干燥热气可以是任何惰性气体，如空气、氮气、二氧化碳等。各种燃料（如气态烃、液态烃）燃烧时产生的热燃烧气也可用作干燥热气。

喷雾干燥过程中所产生的、才堆积在塔室底部的干燥颗粒，可以连续、逐次或分批地由塔室底部的放出颗粒产品的出口取出。

在本发明方法中，需要使干燥热气流向上流动，流动方向要基本上与刚将含农药化合物的浓水溶液或水浆从喷嘴喷出而雾化时所形成的雾状液滴的初始前进方向成逆流，这一点很重要。换句话说，本发明最重要的是采用逆流喷雾干燥法来进行喷雾干燥，以保证使已干燥的颗粒产品具有按本发明方法生产农药颗粒状组合物所希望产生的形状和性质。此外，喷嘴的出口孔径、进入喷嘴的浓水溶液或水浆的压力（在喷嘴喷管的后端处测量）、供入塔室的干燥热气体在入口处的温度、自塔室顶部引出的出塔气体在出口处的温度等都分别要保持在本发明所规定的相应范围内，这也

是很重要的。

在本发明的方法中，喷嘴的喷出口直径必须在0.5至4.0毫米范围内，最好是在0.6至3.8毫米范围内；喷雾压力（在喷嘴喷管的后端处测量）须在5至250公斤/平方厘米的范围内，最好是在6至180公斤/平方厘米范围内；干燥热气的入口温度须在150℃至300℃的范围内，最好在170℃至280℃的范围内；从塔室顶部引出的出塔气体的出口温度须在60℃至120℃的范围内，最好是在70℃至110℃的范围内。

在本发明方法中，含农药化合物的水溶液或水浆的雾化是使用喷嘴在加压下实现的。雾化后形成的微小液滴的颗粒大小可因喷嘴喷孔的直径、喷雾压力〔即施加在水溶液或水浆上的压力，此压力是在喷嘴喷管的后端 (back end orifice of the spray nozzle) 处测量的，待雾化的液体由此处进入喷嘴〕、物理性质（特别是水溶液或水浆的流变学性质）和其它参数（它们都是彼此有联系的）不同而变化。本方法所采用的操作条件的具体参数可根据喷雾干燥塔室的尺寸（直径和高度）、干燥热气的入口温度、供入干燥热气体的流量（体积/时间）、干燥热气流的流速、所要求的颗粒产品的颗粒大小和其它各种因素适当地选择和决定。通常，喷雾干燥塔室可因所供给的干燥热气体入口温度较高和流出气体的出口温度较低而其热效率有所增高。但是，如果待喷雾干燥的物料中含有热不稳定性化合物，则所供入的干燥热气体的入口温度必须低一些，使该化合物在该温度下不致发生热分解。从塔室流出的气体的出口温度可因在喷雾干燥过程中水分蒸发而损失热量多少的不同而变化。例如，出塔气体的出口温度可因液滴中水分蒸发的总量增加（即当在单位时间内从喷嘴喷出的水溶液或水浆的量增加时）而降低。经过深入研究，我们发现，在干燥气流的入口温度在150~300℃范围内，而出塔气体的出口温度在60~120℃范围内的情况下，可从得到非常好的结果。上行干燥热气流在塔室中部的向上流速宜在0.3米/秒至2米/秒的范围内，而干燥热气流上行流速的最佳值易根

据具体情况，通过预试验来确定。

在本发明的方法中，雾状液滴和干燥的颗粒粒子在通入并在塔室中向上流动的上行干燥热气流中下降和漂浮的总滞留时间必需调节到能使被喷雾干燥的颗粒粒子在落到积聚在塔室底部的干燥颗粒产品层上之前得到完全的干燥而失去粘性。

本发明的方法最好以连续方式实施。本发明方法用于以工业规模自含有农药化合物的浓水溶液或水浆来生产干燥的颗粒产品时的效率很高。用本发明方法生产的含农药化合物的颗粒状组合物的平均粒度为0.2 毫米至1.2 毫米；该组合物无飞散性或只有很低的飞散性。

用本发明方法生产的含农药化合物颗粒状组合物的自重流动性好，贮存稳定性高，无飞散性或飞散性很低，水溶性很好，可湿性很好，在水中崩解而分散的性能极好。因此，按本发明方法生产的含农药化合物的颗粒状组合物在实际应用中适于用作可湿性粉剂或水溶性粒剂。与此形成对比，当含有农药化合物和高比例阴离子表面活性剂的浓水溶液或水浆不按照本发明的方法进行喷雾干燥时（即，在本发明所采用的喷雾干燥塔室中，使雾状液滴与干燥热气流并流），就不能得到具有上述满意性质的干燥颗粒产品。

现以下的实施例和试验对本发明进行说明。

（A）首先，用于喷雾干燥的含农药化合物的浓水溶液或水浆的一些说明性配方如下述：

#### 水浆配制实施例1

-----  
接下法制备均匀水浆：将下述组分

3-(3,4- 二氯苯基)-1,1-二甲基脲	40份 (重量)
月桂基磷酸钠	30份 (重量)
木素磺酸钠	2份 (重量)

粘土

28份 (重量)

与100份 (重量) 水相混合, 充分搅拌所得混合物, 使各组分在水中溶解和分散。

### 水浆配制实施例2

-----

用80份 (重量) 水溶解下列组分, 制备水浆 (基本上是水溶液):

N-(磷酰甲基) 甘氨酸异丙胺盐            30份 (重量)

聚氧乙烯(4)月桂基硫酸钠                30份 (重量)

十水合硫酸钠                                40份 (重量)

### 水浆配制实施例3

-----

将下列组分溶于70份 (重量) 水中, 制备水浆 (基本上是水溶液):

二氯化(1,1-二甲基-4,4'-联吡啶噻)(“百草枯”)    30份 (重量)

聚氧乙烯(10)月桂基磷酸钠                30份 (重量)

十水合硫酸钠                                40份 (重量)

### 水浆配制实施例4

-----

将下列组分溶解在50份 (重量) 水中, 制备水浆:

2-氯乙基磷酸                                20份 (重量)

十二烷基苯磺酸钠                            40份 (重量)

十水合物硫酸钠                               40份 (重量)

### 水浆配制实施例5

-----  
将下列组分与100份（重量）水相混合并使其溶解在水中，制备均匀水浆：

L-2-氨基-4-〔（羟基）（甲基）磷基（phosphinoyl）〕	
丁酰基- L- 丙氨酰基- L- 丙氨酸钠	20份（重量）
十二烷基硫酸钠	20份（重量）
聚氧乙烯（10）月桂基醚	20份（重量）
硫酸铵	40份（重量）

#### 水浆配制实施例6

-----

将下列组分溶解于70份（重量）水中，制备水浆：

亚乙基双二硫代氨基甲酸锌	50份（重量）
二辛基磺基琥珀酸钠	30份（重量）
苯乙烯磺酸钠聚合物（分子量20,000）	2份（重量）
膨润土	18份（重量）

#### 水浆配制实施例7

-----

将下列组分溶于120份（重量）水中，制备水浆：

杀螟松	20份（重量）
油酸钾	20份（重量）
聚氧乙烯油基醚	10份（重量）
粘土	47份（重量）
苯乙烯磺酸钠与苯乙烯（1：1） 的共聚物（分子量30,000）	3份（重量）

## 水浆配制实施例8

-----

将下列组分溶于90份（重量）水中，制备水浆：

L-2- 氨基-4- 〔（羟基）（甲基）磷基（phosphinoyl）〕 丁酰基- L- 丙氨酰基- L- 丙氨酸钠	12份（重量）
敌草隆	18份（重量）
聚氧乙烯（3）辛基苯基醚硫酸钠	25份（重量）
烷基萘磺酸钠	1份（重量）
十水合硫酸钠	44份（重量）

## 水浆配制实施例9

-----

将下列组分溶于100份（重量）水中，制备水浆：

D L- 高丙氨酸-4- 基（甲基）次膦酸铵	18.5份（重量）
聚氧乙烯（10）壬苯基基醚硫酸铵	25.0份（重量）
十合硫酸钠	56.5份（重量）

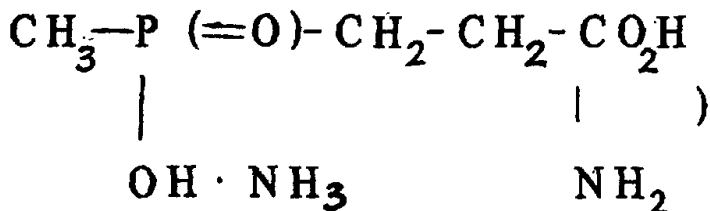
## 水浆配制实施例10

---

将下列组分溶解于100份（重量）水中，制备水浆：

L-高丙氨酸-4-基（甲基）次膦酸铵

（一种除莠化合物，其化学式为：



9.5份（重量）

聚氧乙烯(10)壬基苯基醚硫酸钠

25.0份（重量）

十水合硫酸钠

65.5份（重量）

## 水浆配制比较实施例1

---

将下列组分与100份（重量）水相混合，并搅拌所得混合物，使各组分分散或溶于水中，以制备均匀水浆：

3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 40份（重量）

木素磺酸钠（用作分散剂） 2份（重量）

粘土 58份（重量）

所得到的“比较”水浆不含阴离子表面活性剂（非本发明方法）。

## 水浆配制比较实施例2

---

将下列组分溶于70份（重量）水中，制备水浆：

二氯化-1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶噻吩（“百草枯”） 30份（重量）

十水合硫酸钠 70份（重量）

所得到的“比较”水浆不含任何表面活性剂（非本发明方法）。

(B) 对接上面(A)中所述方法制备的不同配方的水浆进行喷雾干燥, 生产含农药化合物的颗粒状组合物。

上述水浆的喷雾干燥实验是在一高为16米、内径为4.5 米的喷雾干燥塔室内进行的。塔室上部装有一个喷嘴, 实验时将水浆经由喷嘴向下喷出使之雾化。在一些实验中, 水浆的喷雾干燥步骤是按逆流喷雾干燥法进行的, 即是将干燥热空气由设在塔室下部的空气入口送入塔室, 形成一般连续的上行空气流。而在另一些实验中, 水浆的喷雾干燥步骤是按并流喷雾干燥法进行的, 即是将干燥热空气由设在塔室上部的空气入口送入塔室, 形成一股并流方向的连续下行热空气流(即其流向与水浆从喷嘴向下喷出的方向相同)。在所有这些实验中, 分别(case-by-case)改变下述各参量的数值, 使它们落入或超出本发明所规定的各相应数值范围: 喷嘴喷管后端处测得的喷雾压力、喷嘴出口喷孔内径、供入干燥热空气的入口温度以及从塔室排出的废空气的出口温度。除此之外, 实验中还将所采用的喷雾方法由逆流喷雾法改为并流喷雾法或由并流喷雾法改为逆流喷雾法, 如下面的喷雾干燥法操作试验例和喷雾干燥法比较操作试验例中所述。

#### 操作试验例1 (属于本发明范围)

-----

本试验使用逆流喷雾干燥法, 其喷雾压力为10公斤/平方厘米, 喷嘴出口喷孔直径为1.6 毫米, 干燥热空气的入口温度为200 °C, 排出的废气在出口处温度为80 °C。

#### 操作试验例2 (属于本发明范围)

-----

试验使用逆流喷雾干燥法, 其喷雾压力为100 公斤/平方厘米, 喷嘴

出口喷孔直径为2.8 毫米，干燥热空气的入口温度为280 ℃，引出的废气在出口处温度为120 ℃。

#### 比较操作试验例1 (超出本发明范围)

-----

本试验使用逆流喷雾干燥法，其喷雾压力为100 公斤/ 平方厘米，喷嘴出口喷孔直径为0.2 毫米 (非本发明使用范围),干燥热空气的入口温度为140 ℃ (非本发明使用范围),引出的废气在出口处温度为50℃ (非本发明使用范围)。

#### 比较操作试验例2 (超出本发明的范围)

-----

本试验使用逆流喷雾干燥法，其喷雾压力为100 公斤/ 平方厘米，喷嘴出口喷孔直径为4.2 毫米 (非本发明使用范围),干燥热空气的入口温度为280 ℃ (非本发明使用范围),引出的废气在出口处温度为150 ℃ (非本发明使用范围)。

#### 比较操作试验例3 (超出本发明的范围)

-----

本试验使用并流喷雾干燥法 (非本发明方法),其喷雾压力为15公斤/平方厘米，喷嘴出口喷孔直径为1.2 毫米，干燥热空气的入口温度为220 ℃，流出的废气出口温度为100 ℃。

#### 比较操作试验例4 (超出本发明范围)

-----

试验使用并流喷雾干燥法 (非本发明方法),其喷雾压力为100 公斤/

平方厘米，喷嘴出口喷孔直径为3.0 毫米，干燥热空气的入口温度为280℃，流出的废气出口温度为110℃。

#### 比较操作试验例5 (超出本发明范围)

-----

试验使用并流喷雾干燥法 (非本发明方法),所用喷雾压力为1 公斤/平方厘米，喷嘴出口喷孔直径为0.3 毫米，干燥热空气的入口温度为100℃，流出的废气出口温度为50℃。

(C) 由上述操作试验例生产的含农药化合物的颗粒制剂的性质是用下面的试验方法 (试验方法1 ~4)进行检验和评价的。

#### 试验方法1 (可湿性评定)

-----

在20℃，将100 毫升硬水 (硬度为 3°) 放入容积为300 毫升的广口烧瓶中，将0.5 克按上述操作试验例生产的含农药化合物的颗粒组合物自10厘米高度处投入水中。测定颗粒达到水面的时刻与颗粒沉入水面之下的时刻之间的时间间隔 (单位为秒),以此作为颗粒可湿性的量度。

#### 试验方法2 (崩解性评定)

-----

将0.5 克所生产的含农药化合物的颗粒制剂放入盛有100 毫升水 (硬度为 3°，温度为20℃) 的有盖筒形瓶中，反复颠倒此筒形瓶直至颗粒分散于或溶解于水中为止。测定颗粒完全溶解或分散所需的颠倒次数成颠倒频率，以此评定颗粒的崩解性。

评价指标:

A: 颗粒状物放入瓶之后立即崩裂、解体, 并分散和溶解于水中。

B: 颗粒状物放入瓶中之后, 颠倒该瓶五次或少于五次, 即能崩裂、解体, 并分散和溶解在水中。

C: 颗粒状物放入瓶之后, 颠倒该瓶十次或少于十次, 即能崩裂、解体, 并分散和溶于水中。

D: 颗粒状物放入瓶之后, 颠倒该瓶多于十次才能崩裂、解体, 并分散和溶于水中。

### 试验方法3 (粒度分布评价)

采用测定颗粒物粒度分布的自动分析仪, 对所制得的含农药化合物的粒状制剂的粒度分布进行分析。

#### 分析指标:

A: 比例不低于70% 的颗粒状物的粒度不低于150 微米。

B: 比例为69~50% 的颗粒状物的粒度不低于150 微米。

C: 比例为49~30% 的颗粒状物的粒度不低于150 微米。

D: 比例为29~10% 的颗粒状物的粒度不低于150 微米。

E: 比例不高于 9% 的颗粒状物的粒度不低于150 微米。

### 试验方法4 (飞散性评价)

用下述方法对所制得的颗粒状制剂的飞散性进行评价。采用一种标准的粉末扬撒试验机, 将10克所制得的颗粒状制剂通过设置在一大小为1 立方米的箱子上的散射管向下撒入该箱内。5 分钟后, 以30升/ 分钟的速率, 用1 分钟时间, 将含有仍在距散射管上方40厘米处漂浮的尘状颗粒物的空气吸入到一个吸收管内, 吸收管内径为27毫米, 长度为20厘米, 其中盛有75毫升水, 于是尘状颗粒物被收集在吸收管内的水层中。然后用波长610

毫微米的光测量其在含有所收集尘状颗粒物的水层中的透过百分率。将由等式“ $X = 100 - \text{所测得的透光百分数}$ ”算出的 X 值取作衡量飞散性的指标。此数值越低，说明漂浮的粉尘量越少，即飞散性越低，从而越有利。

(D) 上述各试验的结果汇总于下列各表中。

表 1-1

实 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
根据本发明的						
实施例 1	操作试验例 1 (逆流)	配制例 1	5	A	A	5
实施例 2	"	" 2	3	A	A	6
实施例 3	"	" 3	5	A	A	5
实施例 4	"	" 4	6	A	A	5
实施例 5	"	" 5	2	A	A	10
实施例 6	"	" 6	5	A	A	5
实施例 7	"	" 7	3	A	A	7
实施例 8	"	" 8	6	A	A	6
实施例 9	"	" 9	7	A	A	8
实施例 10	"	" 10	5	A	A	8
比较例 1	操作试验例 1 (逆流)	比较配制例 1	140	D	D	35
比较例 2	"	" 2	260	D	D	38

表 1-1 (续)

实 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
根据本发明的						
实施例 1 1	操作试验例 2 (逆流)	配制例 1	9	A	A	7
实施例 1 2	"	"	10	A	A	8
实施例 1 3	"	"	8	A	A	7
实施例 1 4	"	"	10	A	A	9
实施例 1 5	"	"	12	A	A	10
实施例 1 6	"	"	10	A	A	10
实施例 1 7	"	"	5	A	A	5
实施例 1 8	"	"	11	A	A	6
实施例 1 9	"	"	13	A	A	8
实施例 2 0	"	"	12	A	A	10
比较例 3	操作试验例 2 (逆流)	配制例 1	360	D	E	35
比较例 4	"	"	240	D	E	39

表 1-2

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 5	比较操作试验 例 3 (并流)	配制例 1	10	A	C	24
比较例 6	"	" 2	8	A	C	26
比较例 7	"	" 3	9	A	C	30
比较例 8	"	" 4	7	A	C	30
比较例 9	"	" 5	10	A	C	20
比较例 10	"	" 6	10	A	C	18
比较例 11	"	" 7	10	A	C	20
比较例 12	"	" 8	10	A	C	19
比较例 13	"	" 9	10	A	C	24
比较例 14	"	" 10	10	A	C	20

表 1-2 (续)

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 15	比较操作试验 例 3 (并流)	比较配制例 I	150	D	E	70
比较例 16	"	" 2	290	D	E	64
比较例 17	比较操作试验 例 4 (并流)	配制例 1	15	A	D	26
比较例 18	"	" 2	14	A	D	27
比较例 19	"	" 3	10	A	D	32
比较例 20	"	" 4	11	A	D	32
比较例 21	"	" 5	10	A	D	25
比较例 22	"	" 6	12	A	D	22
比较例 23	"	" 7	15	A	D	24

表 1-2 (续)

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 2 4	"	" 8	15	A	D	29
比较例 2 5	"	" 9	15	A	D	27
比较例 2 6	"	" 10	10	A	D	25
比较例 2 7	比较操作试验 例 4 (并流)	比较配制例 1	380	D	E	58
比较例 2 8	"	" 2	220	D	E	55

表 1-3

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 29	比较操作试验 例 1 (逆流)	配制例 1	12	B	D	20
比较例 30	"	" 2	8	B	C	28
比较例 31	"	" 3	10	B	C	30
比较例 32	"	" 4	12	B	D	20
比较例 33	"	" 5	6	B	C	24
比较例 34	"	" 6	12	B	D	26
比较例 35	"	" 7	8	B	C	30
比较例 36	"	" 8	10	B	C	28
比较例 37	"	" 9	10	B	C	34
比较例 38	"	" 10	6	B	C	20

表 1-3 (续)

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 3 9	比较操作试验 例 2 (逆流)	比较配制例 1	140	D	D	40
比较例 4 0	"	" 2	255	D	D	45
比较例 4 1	比较操作试验 例 2 (逆流)	配制例 1	10	C	A*	0
比较例 4 2	"	" 2	12	C	A*	0
比较例 4 3	"	" 3	9	C	A*	0
比较例 4 4	"	" 4	12	C	A*	0
比较例 4 5	"	" 5	12	C	A*	0
比较例 4 6	"	" 6	12	C	A*	0

表 1-3 (续)

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 4 7	"	" 7	7	C	A*	O
比较例 4 8	"	" 8	10	C	A*	O
比较例 4 9	"	" 9	12	C	A*	O
比较例 5 0	"	" 10	12	C	A*	O
比较例 5 1	比较操作试验 例 2 (逆流)	比较配制例 1	360	D	A*	O
比较例 5 2	"	" 2	245	D	A*	O

表 1-4

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 5 3	比较操作试验 例 5 (并流)	配制例 1	16	C	D	30
比较例 5 4	"	" 2	15	C	D	35
比较例 5 5	"	" 3	11	C	D	32
比较例 5 6	"	" 4	12	C	D	32
比较例 5 7	"	" 5	15	C	D	30
比较例 5 8	"	" 6	15	C	D	34
比较例 5 9	"	" 7	20	C	D	30
比较例 6 0	"	" 8	20	C	D	34
比较例 6 1	"	" 9	22	C	D	38
比较例 6 2	"	" 10	15	C	D	30

表 1-4 (续)

试 验	喷雾干燥法	喷雾干燥的浆液	试验方法 1 (可湿性) (秒)	试验方法 2 (崩解性) (次数)	试验方法 3 (粒度分布)	试验方法 4 (飞散性)
比较例 6 3	比较操作试验 例 5 (并流)	比较配制例 1	380	D	E	60
比较例 6 4	"	" 2	225	D	E	57

在上表1 ~3 中，“试验方法3 ”（粒度分布指标）一栏中的符号“ A\* ”（即带有星号“\* ”的符号 A）的含意为：所有用试验的喷雾干燥方法制得的颗粒样品，其性质都不能令人满意，不适宜作为可湿性粉剂或水溶性颗粒剂投入实际应用，因为这些样品的颗粒粗大且有粘性，各颗粒都有糊膏状的未干燥内核。