

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806907.5

[51] Int. Cl.

A01N 25/12 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 25/32 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1307873C

[22] 申请日 2003.3.24 [21] 申请号 03806907.5

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 29 [33] JP [31] 97125/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003542 2003.3.24

[87] 国际公布 WO2003/082008 日 2003.10.9

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.24

[73] 专利权人 组合化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 尾崎英介 栗田和典 大川哲生

[56] 参考文献

CN1039771C 1998.9.16

US5024693 1991.6.18

JP4 - 198106A 1992.7.17

JP40198106A 1992.7.17

CN1069392A 1993.3.3

CN1309646A 2001.8.22

审查员 高丽娜

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

颗粒状农药组合物

[57] 摘要

本发明提供一种颗粒状农药组合物，其克服了现有技术中颗粒状农药组合物中存在的问题，其可以制备成简单的制剂，获得农药活性成分的持续释放作用，以便可以减轻或防止农药活性成分对环境的负荷和降低农药活性成分造成的化学损伤。本发明的颗粒状农药组合物含有一种酸性农药活性成分、一种阳离子表面活性剂和一种碱性物质。尤其是，它的 1% 重量的水悬浮液的 pH 为 5 或更高。优选地，酸性农药活性成分的 pKa 为 2—7 并且阳离子表面活性剂应该是在水中胶凝化或表现出溶胀性。

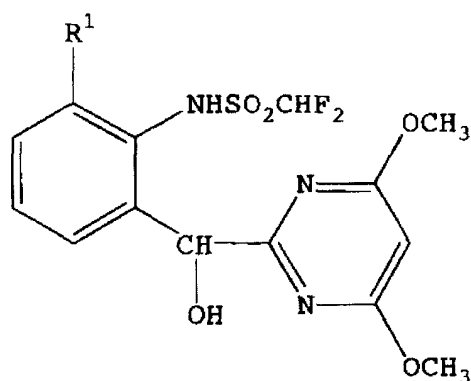
1. 一种颗粒状农药组合物，其特征在于：含有酸性农药活性成分、阳离子表面活性剂和碱性物质，其中酸性农药活性成分的 pKa 为 2-7。

2. 权利要求 1 所述的颗粒状农药组合物，其中阳离子表面活性剂在水中引起胶凝化或表现出溶胀。

3. 权利要求 1 所述的颗粒状农药组合物，其中酸性农用活性成分是除草剂。

4. 权利要求 3 所述的颗粒状农药组合物，其中除草剂是磺酰脲基化合物。

5. 权利要求 3 所述的颗粒状农药组合物，其中除草剂是一种下面通式表示的 N-二氟甲烷磺酰基苯胺衍生物或其盐，



其中式中的 R^1 是氢原子、烷基或烷氧基烷基。

6. 权利要求 1-5 任一项所述的颗粒状农药组合物，其中它的 1%重量的水悬浮液的 pH 为 5 或更高。

7. 权利要求 1-5 任一项所述的颗粒状农药组合物，其中它的 1%重量的水悬浮液的 pH 等于或高于农药活性成分的 pKa 值。

8. 一种混合颗粒状农药组合物，其是权利要求 1-5 任一项所述的颗粒状农药组合物与不含阳离子表面活性剂、或不含碱性物质、或同时不含阳离子表面活性剂和碱性物质的农药颗粒以重量比 1:9-9:1 的比例掺合的掺合物。

9. 一种混合颗粒状农药组合物，其是权利要求 6 所述的颗粒状农药组合物与不含阳离子表面活性剂、或不含碱性物质、或同时不含阳离子表面活性剂和碱性物质的农药颗粒以重量比 1:9-9:1 的比例掺合的掺合物。

10. 一种混合颗粒状农药组合物, 其是权利要求 7 所述的颗粒状农药组合物与不含阳离子表面活性剂、或不含碱性物质、或同时不含阳离子表面活性剂和碱性物质的农药颗粒以重量比 1:9-9:1 的比例掺合的掺合物。

颗粒状农药组合物

技术领域

本发明涉及一种能够减轻或防止化学损伤、减少环境负荷以及能够在长时间内表现出功效的颗粒状农药组合物(granular agrochemical composition)。

背景技术

通常,为了减轻含农药活性成分的颗粒状农药组合物的化学损伤以及为了保持效果,人们已经对能够控制农药活性成分溶解的制剂进行了各种各样的研究。已经提出的许多方法例如包括,通过加入石蜡、活性碳、泡沫颗粒和粘土型矿物质进行混合,给予持续释放的方法(日本专利申请待审公开号63-35504、63-45201和2-288803),以及混入沙草隆(dymron)以减轻磺酰脲类化合物的化学损伤的方法(日本专利申请待审公开号262-161702和3-72407)。

但是,这些给予持续释放的现有技术方法不一定是有效的,并且颗粒状农药组合物的制备方法是复杂的:由于农药组合物没有充分释放,颗粒状农药组合物中的大部分农药活性成分被残留下来,没有有效地利用。在加入其它农药活性成分例如沙草隆以减轻某种农药活性成分的化学损伤的情况下,存在这样的一个问题,即释放出的农药活性成分超过环境所需的量,引起环境负荷增加。

发明公开

在这些情况中,本发明的目的是克服传统颗粒状农药组合物存在的问题,并提供一种颗粒状农药组合物,其可以制备成一种简单的制剂,并且在长时间内能够表现出农药活性成分的功效,减少环境负荷,以及减轻或防止由农药活性成分所引起的化学损伤。

本发明人对颗粒状农药组合物进行了广泛的调查研究,发现上述问题可以通过一种组合物解决,这种组合物通过将一种酸性农药活性成分与一种阳离子表面活性剂以及一种碱性物质混合得到,基于这种发现,本发明人

完成了本发明。

也就是说,本发明提供下列组合物包括:

(1)一种颗粒状农药组合物,其特征在于包含一种酸性农药活性成分、一种阳离子表面活性剂和一种碱性物质;

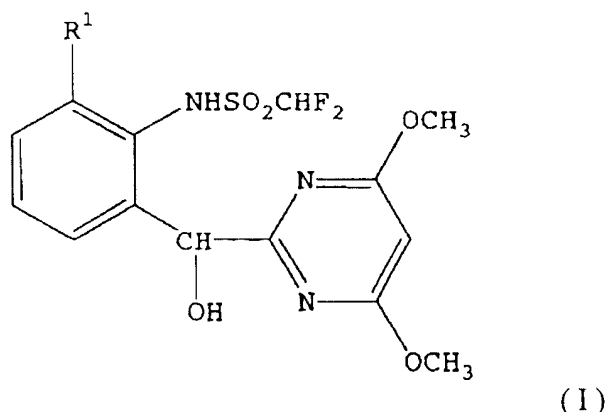
(2)一种上面(1)中所述的颗粒状农药组合物,其中酸性农药活性成分的pKa在2-7的范围内;

(3)一种上面(1)或(2)中所述的颗粒状农药组合物,其中阳离子表面活性剂引起凝胶化或在水中显示出溶胀;

(4)一种上面(1)、(2)或(3)任何之一中所述的颗粒状农药组合物,其中酸性农药活性成分是除草剂;

(5)一种上面(4)中所述的颗粒状农药组合物,其中除草剂是一种磺酰脲类化合物;

(6)一种上面(4)中所述的颗粒状农药组合物,其中除草剂是一种通式(I)表示的N-二氟甲磺酰苯胺(difluoromethanesulfonylanilide)衍生物或其盐:



(其中R¹是氢原子、烷基或烷氧基烷基);

(7)一种上面(1)-(6)任何之一中所述的颗粒状农药组合物,其1%重量的水悬浮液的pH值为5或更高;

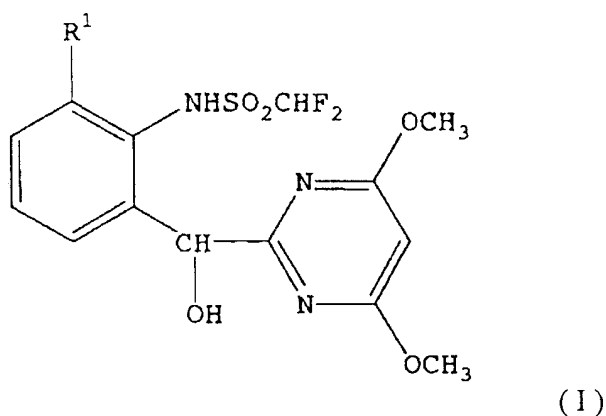
(8)一种上面(1)-(7)任何之一中所述的颗粒状农药组合物,其1%重量的水悬浮液的pH值等于或高于农药活性成分的pKa值;和

(9)一种混合颗粒状农药组合物,其是一种上面(1)-(8)任何之一所述的颗粒状农药组合物和农药颗粒(其不含有阳离子表面活性剂、或者不含有碱性物质、或者同时不含有阳离子表面活性剂和碱性物质)以1:9-9:1的重量百分比掺合的掺合物。

发明的最佳实施方式

在本发明颗粒状农药组合物中使用的酸性农药活性成分的类型没有特别的限制，但是，它通常是除草剂、植物生长调节剂、杀真菌剂或杀虫剂，并且尤其优选pKa在2-7范围内的那些，在本发明颗粒状农药组合物中使用的酸性农药活性成分还包括几何异构体和光学异构体。

除草剂没有特别地限制，pKa在2-7范围内的那些除草剂是优选的，尤其是主要包含磺酰脲类化合物的那些，通式(I)表示的N-二氟甲磺酰苯胺衍生物或其盐是进一步优选的：



(其中R¹是氢原子、烷基或烷氧基烷基)。

磺酰脲类化合物的例子包括

1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-[1-甲基-4-(2-甲基-2H-四唑-5-基)吡唑-5-基磺酰基]脲(四唑嘧磺隆)、1-(2-氯咪唑并[1,2-a]吡啶-3-基磺酰基)-3-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)脲(咪唑磺隆(imazosulfuron))、5-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰)-1-甲基吡唑-4-羧酸乙酯(吡嘧磺隆)、α-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰)-邻甲苯酸甲酯(苄嘧磺隆)、1-(4,6-二甲氧基-嘧啶-2-基)-3-(2-乙氧基苯氧基磺酰基)脲(乙氧嘧磺隆(ethoxysulfuron))、1-[2-(环丙基羰基)苯胺-磺酰基]-3-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)脲(环丙嘧磺隆(cyclosulfamuron))、1-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-3-[2-(2-甲氧基乙氧基)苯磺酰基]脲(醚磺隆)、甲基3-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基氨基甲酰基氨基磺酰)-2-thenoate(阔叶散(thifensulfuron-methyl))、2-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰)-N,N-二甲基烟酰胺(烟磺隆)、3-氯-5-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基氨基磺酰)-1-甲基吡唑-4-羧酸甲酯(吡氯磺隆

(halosulfuron-methyl)、1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-三氟甲基-2-吡啶基磺酰基)脲(啶嘧磺隆(flazasulfuron))和1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-乙基磺酰基-2-吡啶基磺酰基)脲(玉嘧磺隆(rimsulfuron))。

二氟甲磺酰基苯胺衍生物和其盐的例子暴露在日本专利申请待审公开号2000-44546中所述的化合物,例如2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)羟甲基]-N-二氟甲磺酰基苯胺、2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)羟甲基]-6-甲氧基甲基-N-二氟甲磺酰基苯胺和2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)羟甲基]-6-乙基-N-二氟甲磺酰基苯胺。

其它除草剂的例子包括S-乙基2-甲基-4-氯苯氧基硫代乙酸酯(酚硫杀)、 α -2-萘氧基丙酰苯胺(阔草胺(naproanilide))、5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯甲酸甲酯(治草醚(bifenox))、S-(4-氯苄基)-N,N-二乙基硫代氨基甲酸酯(杀草丹(benthiocarb))、S-苄基1,2-二甲丙基(乙基)硫代氨基甲酸酯(禾草畏)、S-乙基六氢-1H-氮杂-1-硫代甲酸酯(草达灭(molinate))、S-1-甲基-1-苯乙基哌啶-1-硫代甲酸酯(哌草丹(dimepiperate))、O-3-叔丁基苯基6-甲氧基-2-吡啶基(甲基)硫代氨基甲酸酯(稗草畏(pyributicarb))、2-氯-2',6'-二乙基-N-(2-丁氧基甲基)乙酰苯胺(丁草胺(butachlor))、2-氯-2',6'-二乙基-N-(2-丙氧基乙基)乙酰苯胺(丙草胺(pretilachlor))、(RS)-2-溴-N-(α,α -二甲苄基)-3,3-二甲丁基酰胺(溴丁酰草胺(bromobutide))、2-苯并噻唑-2-基氧基-N-甲基乙酰苯胺(苯噻草胺(mefenacet))、1-(α,α -二甲苄基)-3-(对甲苯基)脲(沙草隆(dymron))、2-甲硫基-4,6-二(乙氧基)-s-三嗪(西草净(simetryn))、2-甲硫基-4,6-二(异丙氧基)-s-三嗪(扑草净(prometryn))、2-甲硫基-4-乙氧基-6-(1,2-二甲丙基氨基)-s-三嗪(甲丙西草净(dimethametryn))、2,4-二氯苯基-3'-甲氧基-4'-硝基苯基醚(氯硝醚(chlometoxyfen))、5-叔丁基-3-(2,4-二氯-5-异丙氧基苯基)-1,3,4-噁二唑-2(3H)-酮(恶草灵(oxadiazon))、4-(2,4-二氯苯甲酰基)-1,3-二甲基-5-吡唑基-对-甲苯磺酸酯(吡唑特(pyrazolynate))、2-[4-(2,4-二氯-苯甲酰基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧基]苯乙酮(吡唑酮(pyrazoxyfen))、(RS)-2-(2,4-二氯-间-甲苯氧基)丙酰苯胺(稗草胺(clomeprop))、2-[4-(2,4-二氯-间-甲苯酰基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧基]-4'-甲基苯乙酮(吡草酮(benzofenap))、S,S'-二甲基2-二氟甲基-4-异丁基-6-三氟甲基吡啶-3,5-二硫代甲酸酯(氟硫草定(dithiopyr))、2-氯-N-(3-甲氧基-2-噻吩甲基)-2',6'-二甲基乙酰苯胺(噻醚草胺(thenylchlor))、(R)-2-[4-(4-氟基-2-氟苯氧基)-苯氧基]丙酸丁酯(cyhalofop-butyl)、3-[1-(3,5-二氯苯基)-1-

甲基乙基]-2,3-二氢-6-甲基-5-苯基-4H-1,3-噻-4-酮(oxadichlomefon)、3-(4-氯-5-环戊氧基-2-氟苯基)-5-异亚丙基-1,3-噁唑烷-2,4-二酮(戊噁唑草(pentoxazone))、1-(二乙基氨基甲酰基)-3-(2,4,6-三甲基苯基磺酰基)-1,2,4-三唑(cafenstrole)和2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氧代]-6-[(E)-1-(甲氧基亚氨基)乙基]苯甲酸甲酯(脞啉草(pyriminobac-methyl))。

植物生长调节剂并没有特别的限制，其例子包括4'-氯-2'-(α -羟苄基)异烟酰替苯胺(抗倒胺(inabenfide))、(2RS,3RS)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-戊-3-醇(多效唑(paclobutrazol))、(E)-(S)-1-(4-氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊-1-烯-3-醇(烯效唑(uniconazole))、钙3-氧桥-5-氧代-4-丙酰基环己-3-烯羧酸酯(环己酮酸钙(prohexadione-calcium))和马来酰肼的胆碱盐。在这些当中，优选使用pKa在2-7范围内的那些。

杀真菌剂没有特别地限制，其例子包括 O,O-二异丙基s-苄基硫代磷酸酯(异稻瘟净(iprobenfos))、3'-异丙氧基-2-甲基苯甲酰苯胺(丙氧灭锈胺(mepronil))、 α,α,α -三氟-3'-异丙氧基-o-对甲苯甲酰苯胺(fultolanil)、3,4,5,6-四氯-N-(2,3-二氯苯基)邻氨基甲酰苯甲酸(叶枯酞(tecloftalam))、1-(4-氯苄基)-1-环戊基-3-苯基脲(纹枯脲(pencycuron))、6-(3,5-二氯-4-甲基苯基)-3(2H)-哒嗪酮(哒菌清(diclomezine))、N-(2-甲氧基乙酰基)-N-(2,6-二甲苯基)-DL-氨基丙酸酯(甲霜灵(metalaxyl))、(E)-4-氯- α,α,α -三氟-N-(1-咪唑-1-基-2-丙氧基亚乙基)-邻甲苯胺(trifulmizole)、春雷霉素、井冈霉素、3-烯丙氧基-1,2-苯丙异噻唑、1,1-二氧化物(噻菌灵(probenazole))、1,3-二硫茂烷-2-叉丙二酸二异丙酯(稻瘟灵(isoprothiolane))、5-甲基-1,2,4-三唑并[3,4-b]苯并噻唑(三环唑)、1,2,5,6-四氢吡咯并[3,2,1-ij]喹啉-4-酮(咯喹酮)、5-乙基-5,8-二氢-8-氧代[1,3]二氧戊环并[4,5-g]喹啉-7-羧酸(喹菌酮(oxolinic acid))、(Z)-2'-甲基苯乙酮4,6-二甲基-嘧啶-2-基脲-4,5,6,7-四氯phthalide(噻菌脲(ferimzone)) and 3-(3,5-二氯苯基)-N-异丙基-2,4-二氧代咪唑烷-1-甲酰胺(异丙定(iprodione))。在这些当中，优选使用pKa在2-7范围内的那些。

杀虫剂没有特别地限制，其例子包括O,O-二甲基O-(3-甲基-4-硝基苯基)硫代磷酸酯(MEP)、(2-异丙基-4-甲基嘧啶-6-基)-二乙基硫代磷酸酯(二嗪农)、1-萘基N-甲基氨基甲酸酯(西维因)、O,O-二乙基O-(3-氧代-2-苯基-2H-哒嗪-6-基)硫逐磷酸酯(打杀磷)、O,O-二甲基O-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫逐磷酸酯(甲基毒死蜱(chlorpyrifos-methyl))、二乙酯基乙基二硫代磷酸二甲酯(马拉

硫磷(malathion))、O,O-二甲基S-(N-甲基氨基甲酰基甲基)二硫代磷酸酯(乐果(dimethoate))、O,O-二丙基O-4-甲基硫代苯基磷酸酯(丙虫磷)、O,S-二甲基N-乙酰基硫赶磷酰胺(高灭磷(acephate))、乙基对-硝基苯基硫逐苯基膦酸酯(EPN)、2-仲-丁基苯基N-甲基氨基甲酸酯(BPMC)、2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并[b]呋喃基N-二丁基氨基硫代-N-甲基氨基甲酸酯(丁硫克百威(carbosulfan))、乙基N-[2,3-二氢-2,2-二甲基苯呋喃-7-基氧羰基(甲基)氨基硫基)-N-异丙基- β -氨基丙酸酯(丙硫克百威(benfuracarb))、(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(RS)-2,2-二氯-1-(4-乙氧基苯基)环丙烷羧酸酯(稻虫菊酯(cycloprothrin))、2-(4-乙氧基苯基)-2-甲基丙基3-苯氧基苄基醚(醚菊酯(etofenprox))、1,3-二(氨基甲酰基硫代)-2-(N,N-二甲氨基)丙烷盐酸盐(巴丹(cartap))、5-二甲氨基-1,2,3-三噁烷草酸氢盐(硫环杀)、S,S'-2-二甲氨基三亚甲基二(硫代苯磺酸酯)(杀虫磺(bensultap))和2-叔-丁基亚氨基-3-异丙基-5-苯基-1,3,5,6-四氢-2H-1,3,5-噻二嗪-4-酮(噻嗪酮(buprofezin))。在这些当中,优选使用pKa在2-7范围内的那些。

在使用上述具有规定pKa的酸性农药活性成分的情况下,该酸性农药活性成分的pKa例如可以通过在"Jikken Kagaku Koza 5, (Thermal measurement and Equilibrium)", Maruzene, p.469-474, Jan. 20(1958)等等中描述的方法进行测定。

在本发明中使用的阳离子表面活性剂没有特别地限制,其示范性的例子优选是胺盐型、吡啶鎓盐型和季铵盐型的那些。

胺盐型阳离子表面活性剂的例子包括月桂胺盐酸盐、硬脂胺盐酸盐、油胺乙酸盐、硬脂胺乙酸盐和硬脂氨基丙胺乙酸盐。

吡啶鎓盐型阳离子表面活性剂的例子包括氯化月桂基吡啶鎓、氯化肉豆蔻基吡啶鎓和氯化鲸蜡基吡啶鎓。

季铵盐型阳离子表面活性剂的例子包括烷基二甲基苄基氯化铵(alkyldimethylbenzylammonium chloride)、月桂基三甲基氯化铵、鲸蜡基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、二月桂基二甲基氯化铵、二油基二甲基氯化铵、二椰油基二甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、月桂基二(羟乙基)甲基氯化铵、油基二(聚氧乙烯)甲基氯化铵、硬脂基羟乙基二甲基氯化铵、月桂基二甲基苄基氯化铵、月桂酰基氨基丙基二甲基乙基乙基硫酸铵和月桂酰基氨基丙基二甲基羟乙基高氯酸铵。

那些特别优选的阳离子表面活性剂是在水中胶凝的或者表现出溶胀性的化合物，例如氯化二烷基二甲基铵，其烷基部分特别是C8-C22，二月桂基二甲基氯化铵、二油基二甲基氯化铵、二椰油基二甲基氯化铵和二硬脂基二甲基氯化铵。这些表面活性剂可以单独使用，或者两种或多种一起使用。

在本发明中使用的碱性物质没有特别地限制，但是在1%重量的水溶液或1%重量的水悬浮液时，pH值7.5或更高的那些碱性物质是优选的，pH值9-12的那些碱性物质是更优选的。碱性物质的例子包括碱金属和碱土金属的氢氧化物、碱金属盐、碱土金属盐以及包含它们的化学物质和矿物质，更具体的例子包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钙、碳酸钙、氧化钙、碱性煅制二氧化硅和碱性酸性粘土。这些碱性物质可以单独使用，或者两种或多种一起使用。

基于需要，本发明的颗粒状农药组合物可以含有通常在农药制剂中使用的附加组分。作为附加组分，可以使用补充剂或助剂。

作为补充剂(extender)，可以使用固体载体例如矿物载体和水溶盐，其具体例子包括粘土、碳酸钙、钠基膨润土、滑石粉、硅藻土(diatomaceous earth)、酸性粘土(acid clay)、石英砂、颗粒状碳酸钙、硬脂酸钙、煅制二氧化硅(fumed silica)、氯化钾、硫酸酐钠、硫酸钾、脲、硫酸铵等等。这些可以单独使用，或者两种或多种一起使用。

作为辅助组分，例如可以包括用于制备颗粒状组合物的粘合剂，其具体例子包括羧甲基纤维素钠、糊精、水溶性淀粉、黄原胶、瓜尔胶、蔗糖、聚(乙烷基吡咯烷酮)、聚(乙烯醇)、聚(丙烯酸钠)、平均分子量为6,000-20,000的聚乙二醇和平均分子量为100,000-5,000,000的聚环氧乙烷。在溶解酸性农药活性成分和阳离子表面活性剂以及其吸附在载体上时所使用的有机溶剂的具体例子包括烷基萘、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-辛基吡咯烷酮和各种多元醇。此外，根据需要，可以使用稳定剂、无机空心粒子、塑料空心粒子和植物碎片。这些可作为单独使用，或者两种或多种一起使用。

本发明农药颗粒状组合物中各个组分的组成比通常为：0.01-50%重量的酸性农药活性成分，0.1-20%重量的阳离子表面活性剂以及0.1-95%重量的碱性物质，当上述三个组分的总数没有达到100%时，差额部分是任选的辅助

组分。选择各个组分的组成比，以便将1%重量的颗粒状农药组合物的pH值调节到5或更高，优选7或更高，更优选7.5-11.5，尤其是1%重量的颗粒状农药组合物的水悬浮液的pH值高于农药活性成分的pKa，特别是比农药活性成分的pKa值高出2-6。

在含有补充剂和助剂的情况中，基于组合物的总量，补充剂的含量通常在5-95%重量的范围内，助剂的含量通常在0.1-30%重量的范围内。

本发明的颗粒状农药组合物是粒径优选为0.01-5 mm，更优选为0.1-3 mm或直径优选为0.1-10 mm、更优选为0.5-7 mm和长度优选为0.3-30 mm、更优选为1.5-20 mm的粒状材料。

虽然本发明的颗粒状农药组合物可以是这样一种类型(分解型)，即颗粒被分解并且通过分裂或分散失去颗粒的母体掺合物，但是本发明的颗粒状农药组合物也可以是这样一种类型(非分解型)，即颗粒没有被分解，仍然保持颗粒的颗粒状母体掺合物，在田间处理后，非分解型是优选的，保持颗粒的母体掺合物的非分解型，其中加入到水中15-30分钟后，没有发现或仅发现非常少量的颗粒的分解，是尤其优选的。

另外，本发明的非分解型颗粒状农药组合物可以加入到分解型漂浮在水中的颗粒(分散在水表面)中，以获得对溶解的农药活性成分进行持续释放的省成本的农药制剂。

本发明还包括一种混合颗粒状农药组合物，其是上述颗粒状农药组合物和农药颗粒(不含阳离子表面活性剂、不含碱性物质、或者同时不含阳离子表面活性剂和碱性物质)以1:9-9:1的重量比掺合的掺合物。

虽然本发明的颗粒状农药组合物的制备方法没有特别地限制，但是通常可以使用以下方法进行制备：

一种方法包括步骤：将适量的水加入到所有基质的混合物中，搅和混合物，将混合物通过具有规定孔径的筛子进行造粒，干燥颗粒；

一种方法包括步骤：将酸性农药活性成分和阳离子表面活性剂溶解在有机溶剂中，然后将混合物吸附到碱性载体上，或者将酸性农药活性成分和阳离子表面活性剂溶解在有机溶剂中，接着将混合物吸附到载体上，然后将其用碱性物质和，根据需要，没有持续释放作用的农药活性成分进行涂敷或吸附；和

一种方法包括步骤：将通过上述方法得到的具有持续释放作用的颗粒状

农药组合物、没有持续释放作用的农药活性成分和助剂进行混合，加入适量的水进行搅和，将混合物挤过滤网(筛孔直径大于具有持续释放作用的农药组合物颗粒的粒径)进行造粒，干燥颗粒。

在下文中，本发明结合实施例和测试例进行详细描述，但是本发明不应该限于这些实施例。另外，在各个实施例中的术语份是指重量份。

在实施例中的每一个碱性物质以1%重量的水溶液或1%重量的水悬浮液使用，其pH值为7.5或更高。

在实施例1、3、5-8和12-25中使用的每一个阳离子表面活性剂在水中引起凝胶化。

实施例1

将0.5份苄嘧磺隆(bensulfuron-methyl)(pKa 5.03)和5份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二硬脂基二甲基氯化铵(distearyl dimethylammonium chloride)、3份 α 淀粉和89.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的苄嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.28)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例2

将0.5份吡嘧磺隆(pyrazosulfuron-ethyl)(pKa 3.91)、10份粘土和0.2份氢氧化钠均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份月桂基胺盐酸盐、5份聚乙烯醇和10.0份钠基膨润土和72.3份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的吡嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为10.51)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例3

将0.5份通式(I)的化合物, 其中R¹是甲氧基甲基(在下文中, 称为化合物A, pKa 5.75)、2份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α 淀粉和94.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为9.08)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例4

将0.3份苄嘧磺隆(pKa 5.03)、0.06份四唑磺隆(pKa 3.60)、5份硬脂基三甲基氯化铵、5份碱性煅制二氧化硅、2份聚丙烯酸钠和87.64份粘土在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.3%重量的苄嘧磺隆和0.06份四唑磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为10.28)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例5

将0.5份化合物A, (pKa 5.75)、3份 α 淀粉和96.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物。20份颗粒状农药组合物和80份颗粒状农药组合物(含0.5%重量的实施例3中的化合物A)在捏和机中捏和, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的混合颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.44)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例6

将0.5份化合物A, (pKa 5.75)、3份 α 淀粉和96.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物。50份颗粒状农药组合物和50份颗粒状农药组合物(含0.5%重量的实施例3中的化合物A)在捏和机中捏和, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的混合颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.90)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例7

将0.5份化合物A, (pKa 5.75)、3份 α 淀粉和96.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物。80份颗粒状农药组合物和20份颗粒状农药组合物(含0.5%重量的实施例3中的化合物A)在捏和机中捏和, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的混合颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为9.06)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例8

将0.5份通式(I)的化合物, 其中R¹是乙基(在下文中, 称为化合物B, pKa 6.17)、5份二月桂基二甲基氯化铵(dilauryldimethylammonium chloride)、5份碱性煅制二氧化硅、2份聚丙烯酸钠和87.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物B的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为10.41)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后

观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例 9

将0.5份苄嘧磺隆(pKa 5.03)、10份氯化鲸蜡基吡啶鎓和8份N-甲基-2-吡咯烷酮混合，得到一种苄嘧磺隆溶液。将上述制得的苄嘧磺隆溶液加入到81.5份碱性粘土上，其具有16-35网眼(1000-425 μm)的粒径，得到pH值为7-10的1%重量的水悬浮液，被吸附在其上，造粒后，得到粒径为0.4-1.1 mm并含有0.5%重量的苄嘧磺隆的农药组合物的颗粒(1%重量的水悬浮液的pH值为7.69)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例 10

3份聚乙烯醇和85.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60°C下放置干燥，得到一种基质。分别地，将2份fentrazamide和2份碱性煅制二氧化硅均匀地混合，用锤磨机压碎，获得含fentrazamide的粉末。将0.5份化合物A(pKa 5.75)、2.0份二月桂基二甲基氯化铵和5份磷酸三丁酯混合，获得一种化合物A的溶液。将上面制得的基质加入到化合物A的溶液中，化合物A的溶液吸附到基质上进行造粒，并用含fentrazamide的粉末涂覆，得到粒径为1.1-1.3 mm和长度为3-7 mm并且含2%重量的fentrazamide的农药组合物的颗粒(1%重量的水悬浮液的pH值为9.45)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例11

将2.5份戊噁唑草和2份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎，得到含戊噁唑草的粉末。将0.5份啉咪磺隆(pKa 4.00)、5份鲸蜡基三甲基氯化铵、5份二甲亚砜和10份二甲基萘混合，获得一种啉咪磺隆的溶液。另外，将上面制得的啉咪磺隆溶液加入到75份颗粒状的钠基膨润土中，其具有12-42网眼(1400-355 μm)的粒径，得到一种1%重量的pH值为9-10的水悬浮液，啉咪磺隆溶液吸附到其上进行造粒，然后用含戊噁唑草的粉末涂覆，得到粒径为

0.3-1.5 mm并含有0.5%重量的啉咪磺隆和2.5%重量的戊噁唑草的农药组合物颗粒(1%重量的水悬浮液的pH值为7.96)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例12

将2份苄嘧磺隆(pKa 5.03)、4份二硬脂基二甲基氯化铵、3份聚乙烯醇、2份碱性煅制二氧化硅和15份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用0.6mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种含苄嘧磺隆的基质, 其直径为0.5-0.7 mm, 长度为1-6 mm。含苄嘧磺隆的基质、2份酶改性的糊精、5份烷基萘磺酸钠、2份十二烷基硫酸钠、14份含85%重量水分的空心塑料体以及62.9份硫酸酐钠在高速搅拌机中均匀混合, 并加入适量的水进行捏和, 接着用篮型造粒机, 通过5 mm筛孔的滤网进行造粒, 颗粒状物质在60℃下进行干燥, 得到直径为3-7 mm、长度为3-20 mm并含有0.5%重量的苄嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.85)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明: 直径为3-7 mm、长度为3-20 mm的颗粒状农药组合物投入水中后立即崩解, 而直径为0.5-0.7 mm、长度为1-6 mm并含有二硬脂基二甲基氯化铵(其是一种阳离子型表面活性剂)的含苄嘧磺隆的基质是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例13

将1份化合物B(pKa 6.17)、3份二油基二甲基氯化铵和5份N-甲基-2-吡咯烷酮混合, 获得一种化合物B的溶液。上面制得的化合物B溶液加入到20份粒径为16-35网眼(1000-425 μm)的碱性酸性粘土中, 得到pH为7的1%的水悬浮液, 吸附在其上进行造粒, 得到含基质的粒径为0.4-1.1 mm的化合物B。将含化合物B的基质、1份化合物B、0.5份聚丙烯酸钠、5份烷基萘磺酸钠、2份磺基琥珀酸二辛酯、20份空心无机体和42.5份苯甲酸钠在高速搅拌机中均匀混合, 并加入适量的水进行捏和, 接着用篮型造粒机, 通过5 mm筛孔的滤网进行造粒, 颗粒状物质在60℃下进行干燥, 得到直径为3-7 mm、

长度为3-20 mm并含有2%重量的化合物的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.34)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明: 直径为3-7 mm、长度为3-20 mm的颗粒状农药组合物投入水中后立即崩解, 而粒径为0.4 – 1.1 mm并含有二油基二甲基氯化铵(其是一种阳离子型表面活性剂)的含化合物B的基质是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例14

将0.5份化合物A(pKa 5.75)、1份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α 淀粉和95.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7 mm并含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.44)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例15

将0.5份化合物A(pKa 5.75)、3份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α 淀粉和93.5份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7 mm并含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.68)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中, 30分钟后观察颗粒的崩解能力, 结果表明, 它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例16

将0.5份化合物A(pKa 5.75)和5份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和89.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合, 加入适量的水进行捏和, 使用篮型造粒机, 用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒, 所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥, 得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合

物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.51)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例17

将0.5份化合物B(pKa 6.17)和5碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和89.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物B的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.93)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例18

将0.5份化合物B(pKa 6.17)和1碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二月桂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和93.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，得到pH为4.2 的1%重量的水悬浮液，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物B的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为4.28)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例19

将0.5份化合物B(pKa 6.17)和5碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二月桂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和89.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，得到pH为4.2 的1%重量的水悬浮液，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物B的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为

5.81)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例20

将 0.5 份化合物 B(pKa 6.17)和 10 碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与 2 份二月桂基二甲基氯化铵、3 份 α -淀粉和 84.5 份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 1.2 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃下放置干燥，得到一种直径为 1.1-1.3 mm、长度为 3-7mm 并且含有 0.5%重量的化合物 B 的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的 pH 值为 8.62)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30 分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例21

将0.5份化合物A(pKa 5.75)和1碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二月桂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和93.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，其得到pH为4.2的1%重量的水悬浮液，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为4.07)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例22

将0.5份化合物A(pKa 5.75)和5碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二月桂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和89.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.51)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型

的颗粒状农药组合物。

实施例23

将2份三环唑(pKa 1.6)和5碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和88份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有2%重量的三环唑的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.17)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例24

将2份EDDP(pKa 10.5)、5碳酸钙和1份煅制二氧化硅均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和87份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有2%重量的EDDP的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为7.53)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

实施例25

将2份PHC(pKa 11.5)和5碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份二硬脂基二甲基氯化铵、3份 α -淀粉和88份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有2%重量的PHC的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.86)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例1

将0.5份苄嘧磺隆和10.0份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与2份烷基苯磺酸钠、3份 α 淀粉和84.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到含有0.5%重量的苄嘧磺隆和2%重量的烷基苯磺酸钠的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.35)。

比较实施例2

在80℃下，将0.5份吡嘧磺隆、2份石蜡(熔点为68-70℃)和1份碱性煅制二氧化硅(basic fumed silica)在熔融下混合，冷却至室温后，用锤磨机压碎。由此得到的粉末与3份 α 淀粉、25份钠基膨润土和68.5份滑石粉在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到含有0.5%重量的吡嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为9.35)。

比较实施例3

将0.5份苄嘧磺隆、15份钠基膨润土和5份活性炭均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与3份 α 淀粉和76.5份滑石粉在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到含有0.5%重量的苄嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为7.89)。

比较实施例4

将0.5份苄嘧磺隆和8份N-甲基-2-吡咯烷酮混合，得到一种苄嘧磺隆的溶液。将上面制得的苄嘧磺隆溶液加入到91.5份粒径为16-35网眼(1000-425 μ m)的碱性酸性粘土的天然基质中，得到一种pH为7-10的1%的水悬浮液，被吸附在其上进行造粒，得到含0.5%重量的苄嘧磺隆的农药组合物的颗粒(1%重量的水悬浮液的pH值为8.39)。

比较实施例5

将 0.5 份苄嘧磺隆、4.5 份沙草隆、25 份钠基膨润土、3 份 α -淀粉和 67 份滑石粉在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 1.2 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到含有 0.5% 重量的苄嘧磺隆和 4.5% 重量的沙草隆的颗粒状农药组合物(1% 重量的水悬浮液的 pH 值为 9.12)。

比较实施例 6

将 0.5 份化合物 A、2 份烷基苯磺酸钠、3 份 α -淀粉和 94.5 份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 1.2 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到含有 0.5% 重量的化合物 A 的颗粒状农药组合物(1% 重量的水悬浮液的 pH 值为 8.85)。

比较实施例7

将 2 份苄嘧磺隆、3 份聚乙烯醇、2 份碱性煅制二氧化硅和 15 份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 0.6 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到一种含有苄嘧磺隆的基质。将由此所得的含苄嘧磺隆的基质与 2 份酶修饰的糊精、5 份烷基苯磺酸钠、2 份月桂基硫酸钠、14 份含 85 份水分的空心塑料体以及 66.9 份硫酸酐钠在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 5 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到含 2% 重量苄嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1% 重量的水悬浮液的 pH 值为 8.89)。

比较实施例8

将 2 份化合物 B、3 份聚乙烯醇、2 份碱性煅制二氧化硅和 15 份碳酸钙在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 0.6 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到一种含有化合物 B 的基质。将由此所得的含化合物 B 的基质与 2 份酶修饰的糊精、5 份烷基苯磺酸钠、2 份月桂基硫酸钠、14 份含 85 份水分的空心

塑料体以及 66.9 份硫酸酞钠在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 5 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃下放置干燥，得到含 2%重量的化合物 B 的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的 pH 值为 9.80)。

比较实施例9

将0.5份苄嘧磺隆(pKa 5.03)和5份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与3份 α 淀粉和91.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种含有0.5%重量的苄嘧磺隆的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为9.01)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例10

将0.5份化合物A(pKa 5.75)和5份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与3份 α 淀粉和91.5份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7 mm并含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.68)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例11

将0.5份化合物A(pKa 5.75)、2份二月桂基二甲基氯化铵、3份 α 淀粉和94.5份粘土，其得到pH为4.2的1%重量的水悬浮液，均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7 mm并含有0.5%重量的化合物A的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为4.54)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表

明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例12

将 0.5 份化合物 B(pKa 6.17)和 5 份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与 3 份 α 淀粉和 91.5 份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 1.2 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到一种直径为 1.1-1.3 mm、长度为 3-7 mm 并含有 0.5%重量的化合物 B 的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的 pH 值为 8.72)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30 分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例13

将 0.5 份化合物 B(pKa 6.17)、2 份二月桂基二甲基氯化铵、3 份 α 淀粉和 94.5 份粘土，其得到 pH 为 4.2 的 1%重量的水悬浮液，均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 1.2 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到一种直径为 1.1-1.3 mm、长度为 3-7 mm 并含有 0.5%重量的化合物 B 的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的 pH 值为 4.77)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30 分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例14

将 2 份三环唑(tricyclazole)(pKa 1.6)和 5 份碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与 3 份 α -淀粉和 90 份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用 1.2 mm 筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在 60℃ 下放置干燥，得到一种直径为 1.1-1.3 mm、长度为 3-7 mm 并且含有 2%重量的三环唑的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的 pH 值为 8.79)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30 分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例15

将2份EDDP(pKa 10.5)、5碳酸钙和1份煅制二氧化硅均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与3份 α -淀粉和89份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有2%重量的EDDP的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为8.32)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

比较实施例16

将2份PHC(pKa 11.5)和5碳酸钙均匀混合并用锤磨机压碎。由此得到的粉末与3份 α -淀粉和90份粘土在高速搅拌机中均匀混合，加入适量的水进行捏和，使用篮型造粒机，用1.2 mm筛孔的滤网进行造粒，所得的颗粒状物质在60℃下放置干燥，得到一种直径为1.1-1.3 mm、长度为3-7mm并且含有2%重量的PHC的颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液的pH值为9.27)。将由此获得的颗粒状农药组合物投入到水中，30分钟后观察颗粒的崩解能力，结果表明，它是一种非崩解型的颗粒状农药组合物。

测试实施例1(水中溶出试验)

在一个内径为15 cm的玻璃容器中，装入硬水为3度的硬水900 ml，使其深度为5 cm。向其中加入实施例1、2、4和8-11以及比较实施例1-6和8的每一种颗粒状农药组合物，加入的数量对应1公斤/10公亩。处理后第1、3、7、21和35天，取水，用高效液相色谱(HPLC)测定活性成分在水中的浓度，由此获得相对于颗粒状物质总含量，活性成分溶解在水中的比例。结果列于表1中。

从表1中可以理解，与除比较实施例2和3外的比较实施例相比，每个实施例中的颗粒状农药组合物，其中磺酰脲类化合物或二氟甲磺酰基苯胺衍生物或其盐作为除草剂(其是农药品的活性成分)，在第1天至第35天的所有测试中，它们在水中的溶解比例都向低方向移动。

在比较实施例2和3中，水中浓度一直向低方向移动表明：农药活性成分的溶解仅限于开始阶段，而不是继续溶解。因此，由于在颗粒状农药品组

合物中的大量农药活性成分没有被利用，它们显然是低劣的。

表 1

	农药活性成分	在水中的溶解比例(%)				
		第1天	第3天	第7天	第21天	第35天
实施例1	苜蓿磺隆	42	56	64	76	82
实施例2	吡啶磺隆	58	72	80	83	86
实施例4	苜蓿磺隆	49	61	69	79	86
	四唑磺隆	62	68	76	83	89
实施例8	化合物B	25	32	40	45	50
实施例9	苜蓿磺隆	57	67	78	84	92
实施例10	化合物A	19	23	31	35	41
	fentrazamide	32	78	97	100	100
实施例11	啉咪磺隆	56	72	77	86	89
	戊噁唑草	4	9	12	12	18
比较实施例1	苜蓿磺隆	98	100	100	100	100
比较实施例2	吡啶磺隆	12	9	11	15	9
比较实施例3	苜蓿磺隆	4	0	3	0	0
比较实施例4	苜蓿磺隆	100	100	100	100	100
比较实施例5	苜蓿磺隆	97	100	100	100	100
	沙草隆	27	51	68	82	94
比较实施例6	化合物A	100	100	100	100	100
比较实施例8	化合物B	99	100	100	100	100

测试实施例2(在水中的溶解度:加入的阳离子表面活性剂的数量影响)

在一个内径为15 cm的玻璃容器中，装入硬水为3度的硬水900 ml，使其深度为5 cm。向其中加入实施例3、14和15以及比较实施例6的每一种颗粒状农药组合物，加入的数量对应1公斤/10公亩。处理后第1、3、7、21和35天，取水，用高效液相色谱(HPLC)测定活性成分在水中的浓度，由此获得

相对于颗粒状物质总含量，活性成分溶解在水中的比例。结果列于表2中。

从表 2 中可以理解，当颗粒状农药组合物中的阳离子表面活性剂增加时，与比较实施例 6(其中没有加入阳离子表面活性剂)相比，化合物 A 在水中的溶解比例向低方法移动减少。

表 2

	阳离子表面活性剂的含量	在水中的溶解比例(%)				
		第1天	第3天	第7天	第21天	第35天
实施例14	1%	33	48	56	67	71
实施例3	2%	24	31	42	46	50
实施例15	3%	12	18	22	29	33
比较实施例6	—	99	97	100	100	100

测试实施例3(在水中的溶解度：持续释放的控制)

在一个内径为15 cm的玻璃容器中，装入硬水为3度的硬水900 ml，使其深度为5 cm。向其中加入实施例3、5、6和7以及比较实施例6的每一种颗粒状农药组合物，加入的数量对应1公斤/10公亩。处理后第1、3、7、21和35天，取水，用高效液相色谱(HPLC)测定活性成分在水中的浓度，由此获得在水中的溶解比例。结果列于表3中。

从表 3 中可以理解，当颗粒状农药组合物中的阳离子表面活性剂增加时，化合物 A 在水中的溶解比例向低方向移动，与没有持续释放的比较实施例的颗粒状农药组合物相比，在实施例中的颗粒状农药组合物中，可以控制化合物 A 的持续释放。

表 3

	在水中的溶解比例				
	第1天	第3天	第7天	第21天	第35天
实施例3	20	28	38	42	47

实施例5	33	41	49	55	60
实施例6	58	62	67	71	72
实施例7	82	86	90	91	95
比较实施例6	100	100	99	100	100

测试实施例4(在水中的溶解度)

在一个75 cm x 75 cm 宽的容器中，加入硬度为3度的硬水9升，使其深度为5 cm。向其中加入实施例12和13以及比较实施例7和8的每一种颗粒状农药组合物，加入的数量对应0.25公斤/10公亩。处理后第1、3、7、21和35天，取水，用高效液相色谱(HPLC)测定活性成分在水中的浓度，由此获得在水中的溶解比例。结果列于表4中。

从表 4 中可以理解，与比较实施例相比，实施例中的水中浓度向低方法移动，表明：农药活性组分被赋予了持续释放作用。

表 4

	农药活性成分	在水中的溶解比例 (%)				
		第1天	第3天	第7天	第21天	第35天
实施例12	苜蓿磺隆	48	58	65	71	74
实施例13	化合物B	58	62	70	78	85
比较实施例7	苜蓿磺隆	100	100	100	100	100
比较实施例8	化合物B	100	100	100	100	100

测试实施例5(生物有效性测试：水稻(paddy rice))

在一个100 cm²宽的塑料盆中装有稻田土壤(paddy field soil)，喷淋和拖曳，将early watergrass(水田稗(Echinochloa oryzoides))、heartshape false pickerelweed(鸭舌草)和HOTARU-I(萤蔺)的种子分别种在0.5 cm深的土壤中。另外，将两株两叶期的水稻以2 cm的深度插到土壤中，上面是5 cm的水。在插秧后的第二天，分别均匀地施用实施例3、5、6和7以及比较实施例6中获得的颗粒状农药组合物，其用量相当于5 g有效成分/10公亩。这些塑料盆中的植物在温室中生长，28天后，通过以下标准用来评价除草作用和化

学损伤的程度。结果列于表5中。

从表5中可以获悉：实施例的颗粒状农药品组合物表现出极好的除草作用，并且几乎不对水稻产生损伤，而发现比较实施例6的颗粒状农药品组合物对水稻产生相对大的损伤。

除草作用的评价标准(生长抑制和化学损伤)

- 5:90 %或更高
- 4或更高但比5低:70 %或更高但比90 %低
- 3或更高但比4低:50 %或更高但比70 %低
- 2或更高但比3低:30 %或更高但比50 %低
- 1或更高但比2低:10 %或更高但比30 %低
- 0或更高但比1低:0 %或更高但比10 %低

表 5

	除草作用			化学损伤
	early watergrass	heartshape false pickerelweed	HOTARU-I	水稻
实施例 3	4.5	5.0	5.0	0
实施例 5	5.0	5.0	5.0	0
实施例 6	5.0	5.0	5.0	0.5
实施例 7	5.0	5.0	5.0	0.5
比较实施例 6	5.0	5.0	5.0	1.5

测试实施例6(生物有效性测试：效果保持试验)

在一个200 cm²宽的塑料盆中装有水田土壤，灌水和拖曳，使水深达到5 cm。分别施用一种实施例5、6和7以及比较实施例6中获得的颗粒状农药品组合物，其用量相当于2.5 g有效成分/ 10公亩。施用完毕后，立即从塑料盆的底部以2 cm每天的速度进行漏水，连续漏水3天，在漏水的同时，从塑料盆的上面引入水以补足5 cm的水深。在施用后的第0、第20天和第40天，播种early watergrass、heartshape false pickerelweed和HOTARU-I的各个种子，播种后的第30天观察杂草的生长。除草作用的评价标准与测试实施例5中所使用的相同。结果列于表6中。从表6中可以理解，与比较实施例相比，实

施例中的颗粒状农药品组合物表现出优越的保持力。

表 6

	除草作用								
	early watergrass			heartshape false pickerelweed			HOTARU-I		
	第 0 天	第 20 天	第 40 天	第 0 天	第 20 天	第 40 天	第 0 天	第 20 天	第 40 天
实施例 5	4.3	4.5	4.0	4.7	4.9	4.5	4.7	4.9	4.8
实施例 6	4.5	4.5	3.5	4.9	4.8	4.5	4.8	4.9	4.5
实施例 7	4.8	4.5	3.7	4.9	4.3	3.5	4.9	4.8	4.5
比较实施 例 6	4.3	3.5	3.0	4.8	4.3	3.0	4.8	4.8	3.7

测试实施例7(在水中的溶解度)

在一个内径为15 cm的玻璃容器中，装入硬水为3度的硬水900 ml，使其深度为5 cm。分别施用一种实施例1、16和17以及比较实施例9、10和12的颗粒状农药品组合物，其用量相当于1 kg有效成分/10公亩，以及分别施用一种实施例23、24和25以及比较实施例14、15和16的颗粒状农药品组合物，其用量相当于3 kg有效成分/10公亩。施用后第1、3、7、21和35天，取水，用HPLC测定活性成分在水中的浓度，由此获得在水中的溶解比例。结果列于表7中。

表7表明：当酸性农药有效成分的pKa为2-7时，作为二氟甲烷磺酰基苯胺衍生物的化合物A和化合物B在水中的溶解比例特别被强烈抑制。在水中的溶解比例的抑制作用也在实施例25(杀虫剂)和实施例23和24(杀菌剂)中体现。

表 7

	活性成分	在水中的溶解比例(%)				
		第1天	第3天	第7天	第21天	第35天
实施例23	三环唑	72	77	89	100	97
实施例1	苄嘧磺隆	55	60	69	82	87
实施例16	化合物A	15	30	32	48	53

实施例17	化合物B	11	28	25	35	44
实施例24	EDDP	6	11	21	25	23
实施例25	PHC	64	70	69	75	74
比较实施例14	三环唑	100	100	100	94	98
比较实施例9	苄嘧磺隆	92	99	100	100	100
比较实施例10	化合物A	97	100	100	100	100
比较实施例12	化合物B	100	99	100	98	100
比较实施例15	EDDP	18	31	48	41	37
比较实施例16	PHC	81	100	95	91	89

测试实施例8(在水中的溶解度)

在一个内径为15 cm的玻璃容器中，装入硬水为3度的硬水900 ml，使其深度为5 cm。分别施用一种实施例18、19、20、21和22以及比较实施例11和13的颗粒状农药组合物，其用量相当于1 kg有效成分/10公亩。施用后第1、3、7、21和35天，取水，用HPLC测定活性成分在水中的浓度，由此获得在水中的溶解比例。结果列于表8中。

表8表明：通过增加碱性物质的含量，在水中的溶解比例被抑制。同时，当颗粒状农药组合物(1%重量的水悬浮液)的pH高于酸性农药活性组分的pKa时，在水中的溶解比例也被抑制。

表 8

	活性成分	在水中的溶解比例(%)				
		第1天	第3天	第7天	第21天	第35天
实施例18	化合物B	54	68	68	71	75
实施例19	化合物B	42	59	55	61	65
实施例20	化合物B	12	10	24	40	45
实施例21	化合物A	39	54	47	52	75
实施例22	化合物A	9	18	21	40	42
比较实施例13	化合物B	82	87	95	100	96
比较实施例11	化合物A	79	84	96	96	100

工业实用性

本发明的颗粒状农药组合物可以制备成简单的制剂，并且可以对农药活性成分的溶解赋予适度地的持续释放作用，以在长时间内表现出农药成分的效力，并获得显著的效果，通过降低农药成分释放到环境中的速率，可以减轻或防止农药活性成分对环境的负荷和降低农药活性成分的化学损伤，例如对目标作物造成的化学损伤。