



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110999902 A

(43)申请公布日 2020.04.14

(21)申请号 201911109339.4

(22)申请日 2019.11.13

(71)申请人 南京华洲药业有限公司

地址 211303 江苏省南京市高淳区桤溪镇
东风路8号

(72)发明人 陈叶青 郭崇友 马诚义 郭祥蕊
高瑞花

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 邢贤冬 徐冬涛

(51)Int.Cl.

A01N 25/04(2006.01)

A01N 47/38(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种含咪鲜胺的纳米水剂及其加工方法

(57)摘要

本发明属于农药技术领域,公开一种含咪鲜胺的纳米水剂,该纳米水剂中含有咪鲜胺质量百分含量0.5-10%,表面活性剂质量百分含量为5-25%,余量为水分,本发明不含任何有机溶剂,采用表面活性剂胶束增溶技术制成纳米水剂,与常规农药剂型相比,具有优异的稳定性,分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后仍然稳定,毒死蜱不会析出,便于贮藏,货架期更长;本发明纳米水剂具有较低的生产成本和更优异的速效性和持效性,不会出现药害等不良反应,更适合无人机用药。



1. 一种含咪鲜胺的纳米水剂,其特征不在于纳米水剂是以咪鲜胺原药、表面活性剂和水为原料,采用表面活性剂胶束增溶技术制成的;其中,咪鲜胺的质量百分含量为0.5-25%,表面活性剂的质量百分含量为3-25%,余量为水。

2. 根据权利要求1所述的含咪鲜胺的纳米水剂,其特征不在于所述的咪鲜胺的质量百分含量为1-10%,表面活性剂的质量百分含量为3-25%,余量为水。

3. 根据权利要求1所述的含咪鲜胺的纳米水剂,其特征不在于所述的表面活性剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚、苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯、三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、脂肪酸甲酯磺酸钠、醇醚琥珀酸单酯磺酸钠、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚中的1种或多种的组合。

4. 权利要求1所述的含咪鲜胺的纳米水剂的加工方法,其特征不在于先将咪鲜胺原药与表面活性剂混合,再加入水,搅拌形成表面活性剂胶束溶液,即为含咪鲜胺的纳米水剂。

5. 根据权利要求4所述的含咪鲜胺的纳米水剂的加工方法,其特征不在于包括以下步骤:

步骤(1)、在常温下,将咪鲜胺原药与表面活性剂混合,搅拌,使咪鲜胺均匀分散在表面活性剂中;

步骤(2)、加入水,搅拌均匀,形成表面活性剂胶束溶液,即为咪鲜胺纳米水剂。

6. 根据权利要求4所述的含咪鲜胺的纳米水剂的加工方法,其特征不在于步骤(1)中,搅拌速度为60~100转/秒;步骤(2)中,搅拌速度为60~100转/秒。

一种含咪鲜胺的纳米水剂及其加工方法

技术领域

[0001] 本发明属于农药生产加工技术领域,具体涉及一种含咪鲜胺的新剂型—纳米水剂及其加工方法。

背景技术

[0002] 咪鲜胺(Prochloraz)是一种广谱杀菌剂,分子式: $C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$,化学名称:N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]-咪唑-1-甲酰胺。咪鲜胺对多种作物由子囊菌和半知菌引起的病害具有明显的防效,也可以与大多数杀菌剂、杀虫剂、除草剂混用,均有较好的防治效果。对大田作物、水果蔬菜、草皮及观赏植物上的多种病害具有治疗和铲除作用。

[0003] 咪鲜胺难溶于水,25℃时在水中的溶解度仅为5.5mg/L。目前以咪鲜胺为原药开发的农药剂型主要为乳油和水乳剂等,无论是乳油,还是水乳剂均含有大量的有机溶剂。在使用过程中,有机溶剂不但会对环境造成严重危害,而且其会严重影响农产品的品质,加速食品安全危机,并危害人类健康。

[0004] 随着使用者环保意识不断提高以及卫生用药的快速增长需求,咪鲜胺的现有剂型已经无法满足使用需求。为了确保在安全环保的前提下,加速咪鲜胺产品推广使用,开发一种能够对人畜和环境友好的,便于无人机等航空植保技术和设备施药的新型制剂尤为必要。

发明内容

[0005] 发明人针对上述存在的技术问题,筛选出特定的表面活性剂,在无有机溶剂助溶条件下,利用表面活性剂形成平均粒径纳米级的胶束用于承载难溶于水的农药成分咪鲜胺,实现水剂化,形成新型的农药纳米水剂。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0007] 一种含咪鲜胺的纳米水剂,仅以咪鲜胺原药、表面活性剂和水为原料,采用表面活性剂胶束增溶技术制成的,纳米水剂不含任何有机溶剂;其中,有效成分咪鲜胺的质量百分含量为0.5-25%,表面活性剂的质量百分含量为3-25%,余量为水。

[0008] 优选的,纳米水剂中,所述的咪鲜胺的质量百分含量为1-10%,表面活性剂的质量百分含量为3-25%,余量为水。

[0009] 所述的表面活性剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚、苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯、三苯乙基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、脂肪酸甲酯磺酸钠、醇醚琥珀酸单酯磺酸钠、失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚中的1种或多种的组合。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种含咪鲜胺的纳米水剂的制备方法,先将咪鲜胺原药与表面活性剂混合,再加入水,搅拌形成表面活性剂胶束溶液,即为含咪鲜胺的纳米水剂。

[0011] 具体的,所述的含咪鲜胺的纳米水剂的制备方法包括以下步骤:

[0012] 步骤(1)、在常温(10~35℃)下,将咪鲜胺原药与表面活性剂混合,搅拌,使咪鲜胺均匀分散在表面活性剂中;

[0013] 步骤(2)、加入水,搅拌均匀,形成表面活性剂胶束溶液,即为咪鲜胺纳米水剂。

[0014] 优选的,步骤(1)中、搅拌速度为60~100转/秒,搅拌时间以使咪鲜胺均匀分散在表面活性剂中为准,一般为0.5h。

[0015] 优选的,步骤(2)中,搅拌速度为60~100转/秒,搅拌时间为0.5~1h。

[0016] 与常规常规农药水剂相比,本发明纳米水剂中的有效成分不溶于水,不能形成真正的真溶液,而是被纳米级的表面活性剂胶束包覆并均匀分散在水中,形成真溶液。本发明含咪鲜胺的纳米水剂为浅黄色透明液体,入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格,更适用于无人机施药技术。

[0017] 本发明所述的含咪鲜胺的纳米水剂可广泛应用于大田作物、水果蔬菜、草皮及观赏植物上的多种真菌病害如水稻稻瘟病、小麦纹枯病、辣椒炭疽病的防治,与现有的乳油相比,本发明纳米水剂具有优异的速效性,而且纳米水剂中咪鲜胺以纳米级微粒存在,更便于其在靶标上附着、展布和渗透,更耐雨水冲刷,具有优异持效性,而且在相同施用量的前提下,本发明纳米水剂的防效显著高于同期25%咪鲜胺乳油的防效,药效更优。

[0018] 本发明纳米水剂的粒径检测方法:利用马尔文高灵敏纳米粒度分析仪Zetasizer Nano S进行农药纳米水剂中表面活性剂胶束的粒径测量(25℃)。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0020] 1、本发明咪鲜胺纳米水剂不含任何有机溶剂,安全环保,属于环境友好型剂型,不但适用于农业用药,同时适用于卫生用药需求,可广泛应用于农业、家庭和公共卫生领域。

[0021] 2、本发明生产成本低,加工工艺简单,具有非常好的经济性。

[0022] 3、本发明中有效成份被纳米级胶束承载,可形成真溶液,制剂更稳定,在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后仍然稳定,咪鲜胺不会析出,便于贮藏,货架期更长。

[0023] 4、本发明为纳米制剂产品,药物细度极小,无颗粒沉淀,药效更优。

附图说明

[0024] 图1为实施例6制得的6%咪鲜胺纳米水剂在低温(0℃)放置1-2天后再升温至常温后的状态。

[0025] 图2为对比例4常温制得的6%咪鲜胺水剂在低温(0℃)放置1-2天后再升温至常温后的状态。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但本发明的保护范围不限于此:

[0027] 实施例1

	组分名称	质量百分含量 (%)
	咪鲜胺	1
[0028]	苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	8
	烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚	2
	水	补足至 100%。

[0029] 制备方法:按照剂量称取10g咪鲜胺咪鲜胺原药(以有成分计,下同)、80g苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚和20g烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚,三者混合后,在转速100转/秒下搅拌0.5h,在搅拌状态下加入890g水,继续搅拌1h,得到1%咪鲜胺纳米水剂。

[0030] 本实施例纳米水剂外观微黄透明,粘度105mPa·s,平均粒径为12.0纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。

[0031] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象,仍然稳定。

[0032] 实施例2

	组分名称	质量百分含量 (%)
	咪鲜胺	2
[0033]	三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯	3
	水	补足至 100%。

[0034] 制备方法同实施例1,制得2%咪鲜胺纳米水剂。

[0035] 本实施例纳米水剂外观透明无色,粘度86mPa·s,平均粒径为14.7纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。

[0036] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象,仍然稳定。

[0037] 实施例3

	组分名称	质量百分含量 (%)
	咪鲜胺	3
	脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯	7
	苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	5
[0039]	失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚	2
	水	补足至 100%。

[0040] 制备方法同实施例1,制得3%咪鲜胺纳米水剂。

[0041] 本实施例纳米水剂外观微黄透明,粘度95mPa·s,平均粒径为17.8纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。

[0042] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象,仍然稳定。

[0043] 实施例4

组分名称		质量百分含量 (%)
咪鲜胺		4
烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚		12
[0044]	苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	3
三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯		8
脂肪酸甲酯磺酸钠		2
水		补足至 100%。
[0045]	制备方法同实施例1,制得4%咪鲜胺纳米水剂。	
[0046]	本实施例纳米水剂外观微黄透明,粘度78mPa·s,平均粒径为19.5纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。	
[0047]	本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象,仍然稳定。	
[0048]	实施例5	
组分名称		质量百分含量 (%)
咪鲜胺		5
[0049]	醇醚琥珀酸单酯磺酸钠	3
	脂肪酸甲酯磺酸钠	17
	脂肪醇聚氧乙烯醚	5
	水	补足至 100%。
[0050]	制备方法同实施例1,制得5%咪鲜胺纳米水剂。	
[0051]	本实施例纳米水剂外观微黄透明,粘度80mPa·s,平均粒径为21.7纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。	
[0052]	本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象,仍然稳定。	
[0053]	实施例6	
组分名称		质量百分含量 (%)
咪鲜胺		6
[0054]	失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚	10
	苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	12
	水	补足至 100%。
[0055]	制备方法同实施例1,制得6%咪鲜胺纳米水剂。	
[0056]	本实施例纳米水剂外观微黄透明,粘度76mPa·s,平均粒径为23.6纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。	

[0057] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象，仍然稳定。见图1，6%咪鲜胺纳米水剂在0℃放置1-2天后再升温至常温，外观仍呈微黄透明，无沉淀。

[0058] 实施例7

组分名称	质量百分含量 (%)
咪鲜胺	7
失水山梨醇脂肪酸酯聚氧乙烯醚	5
脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯	8
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	12
水	补足至 100%。

[0060] 制备方法同实施例1，制得7%咪鲜胺纳米水剂。

[0061] 本实施例纳米水剂外观微黄透明，粘度78mPa·s，平均粒径为24.1纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶，形成完全透明溶液，稀释稳定性合格。

[0062] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象，仍然稳定。

[0063] 实施例8

组分名称	质量百分含量 (%)
咪鲜胺	9
脂肪醇聚氧乙烯醚	7
苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚	8
脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯	10
水	补足至 100%。

[0066] 制备方法同实施例1，制得9%咪鲜胺纳米水剂。

[0067] 本实施例纳米水剂外观微黄透明，粘度67mPa·s，平均粒径为23.7纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶，形成完全透明溶液，稀释稳定性合格。

[0068] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象，仍然稳定。

[0069] 实施例9

组分名称	质量百分含量 (%)
咪鲜胺	10
烷基酚甲醛树脂聚氧乙烯醚	15
三苯乙烯基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯	10
水	补足至 100%。

[0071] 制备方法同实施例1，制得10%咪鲜胺纳米水剂。

[0072] 本实施例纳米水剂外观微黄透明,粘度80mPa·s,平均粒径为20.4纳米。本实施例纳米水剂入水后能迅速与水互溶,形成完全透明溶液,稀释稳定性合格。

[0073] 本实施例纳米水剂分别在0℃冷贮7d和54℃热贮14d后制剂均没有发生沉淀现象,仍然稳定。

[0074] 对比例1-对比例4

[0075] 采用常规助剂(润湿剂)进行水剂的配制实验,具体配方如表1所示。

[0076] 表1.对比例1-对比例4的配方

组分	物料质量百分含量(%)			
	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
咪鲜胺	6	6	6	6
烷基糖苷	22	/	/	/
蓖麻油聚氧乙烯醚	/	22	/	/
月桂酰胺丙基甜菜碱	/	/	22	/
牛脂胺聚氧乙烯醚	/	/	/	22
水	补足至 100%			

[0079] 根据对比例1和对比例2的配方称取原料,采用实施例1的制备方法,在添加助剂的情况下,咪鲜胺仍然无法完全溶解在水中,不能形成合格的水溶液。根据对比例3和对比例4的配方,称取原料,采用实施例1的制备方法,在常温(10~35℃)下能够制备获得水溶液,但将水溶液置于低温(0℃以下)下,咪鲜胺会不断析出,而且升温后不可恢复(见图2)。说明利用本发明表面活性剂之外的常规水剂使用的表面活性剂无法配制出合格的咪鲜胺纳米水剂。

[0080] 实施例11生物活性对比

[0081] 田间药效试验一:

[0082] 供试药剂:实施例1-实施例9制得的咪鲜胺纳米水剂。

[0083] 对照药剂:25%咪鲜胺乳油(市售)。

[0084] 防除对象:水稻稻瘟病。

[0085] 试验方法:

[0086] 1、试验处理:本试验药剂用量根据各个成分的不同分别设三个处理浓度,对照药剂是农药单剂25%咪鲜胺乳油和空白清水试验。

[0087] 2、试验方法:每个小区面积为66.7m²,重复3次;施药前调查及防治后的调查药效方法为:在试验处理区内随机取样5点(每点各取5m²),按照国家田间试验相关标准进行病情分级,计算防效。

[0088] 3、试验结果见下表:

[0089] 表2.本发明的实施例制剂防治水稻稻瘟病的田间试验效果

	处理 (g 有效成分/亩)		药前病情指数 (%)	防 效 (%)		
				药后 7 天	药后 15 天	药后 30 天
[0090]	实施例 1	5	68.59	75.56	82.53	80.04
		10	71.52	78.09	85.00	82.11
		15	70.05	82.45	89.96	86.55
	实施例 2	5	69.53	70.41	78.09	73.24
		10	70.55	80.07	86.59	81.16
		15	72.51	83.56	91.45	89.56
	实施例 3	5	69.65	82.56	91.53	90.09
		10	66.96	86.50	94.75	92.06
		15	71.18	90.08	95.46	93.55
	实施例 4	5	65.18	75.26	84.71	80.42
		10	71.22	81.15	90.55	85.59
		15	68.54	86.59	94.45	87.12
[0091]	实施例 5	5	71.15	83.65	90.08	84.45
		10	70.08	87.78	93.45	91.23
		15	72.54	91.05	96.53	93.26
	实施例 6	5	68.59	69.98	75.82	72.05
		10	70.09	72.15	78.59	74.55
		15	72.52	78.88	86.53	81.12
	实施例 7	5	70.86	73.62	85.56	80.24
		10	65.24	80.00	90.75	83.26
		15	64.75	83.22	92.15	85.44
	实施例 8	5	68.95	70.85	78.86	73.62
		10	72.86	75.55	82.53	76.08
		15	66.36	81.11	89.98	81.12
	实施例 9	5	68.87	81.24	89.96	80.75
		10	75.46	85.86	93.65	82.56
		15	67.45	91.11	94.56	90.06
	25%咪鲜胺 EC	15	73.98	68.56	73.53	70.12
	空白清水对照		—	—	—	—

[0092] 由上表可见,咪鲜胺纳米水剂在水稻稻瘟病的防治上表现了优良的速效性和持效性,持效期长达一个月以上。在试验过程中,没有发现药害等不良反应,具有实际推广应用价值。

[0093] 田间药效试验二:

[0094] 供试药剂:实施例1-实施例9制得的咪鲜胺纳米水剂。

[0095] 对照药剂:25%咪鲜胺乳油(市售)。

[0096] 防除对象:辣椒炭疽病。

[0097] 试验方法:

[0098] 1、试验处理:本试验药剂用量根据各个成分的不同分别设三个处理浓度,对照药剂是农药单剂25%咪鲜胺乳油和空白清水试验。

[0099] 2、试验方法:每个小区面积为66.7m²,重复3次;施药前调查及防治后的调查药效

方法为：在试验处理区内随机取样5点（每点各取5m²），按照国家田间试验相关标准进行病情分级，计算防效。

[0100] 3、试验结果见下表：

[0101] 表3. 本发明的实施例制剂防治辣椒炭疽病的田间试验效果

处理（g 有效成分/亩）	药前病情指数（%）	防 效（%）		
		药后 7 天	药后 15 天	药后 30 天
实施例 1	5	59.63	73.32	80.02
实施例 2	10	60.05	79.23	88.25
	15	62.16	82.15	92.53
实施例 3	5	62.53	78.12	86.00
	10	60.06	83.30	91.16
	15	63.61	88.76	95.07
实施例 4	5	59.45	68.08	74.12
	10	60.30	73.26	81.15
	15	62.41	78.55	89.69
实施例 5	5	64.75	75.56	84.56
	10	65.21	80.36	88.63
	15	65.26	85.07	92.56
实施例 6	5	65.62	67.41	75.08
	10	62.13	72.23	80.09
	15	63.26	80.52	89.63
实施例 7	5	62.52	73.51	76.52
	10	61.55	81.21	89.68
	15	58.85	85.20	93.26
实施例 8	5	61.23	78.09	83.62
	10	63.23	82.63	89.85
	15	59.56	90.00	94.56
实施例 9	5	64.12	68.88	76.54
	10	59.63	77.55	84.58
	15	62.54	86.15	93.26
25%咪鲜胺 EC	5	62.05	75.65	87.52
	10	64.46	84.15	91.45
	15	63.26	89.05	96.69
空白清水对照		—	—	—

[0104] 由上表可见，咪鲜胺纳米水剂在辣椒炭疽病的防治上表现了优良的速效性和持效性，持效期长达一个月以上。在试验过程中，没有发现药害等不良反应，具有实际推广应用价值。



图1



图2