

◆ 研究与开发 ◆

15%唑啞草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯 可分散油悬浮剂的研制

高敬雨¹,徐妍¹,傅杨²,潘静¹,东琴¹,刘润峰¹,韩忠良³,罗嵘³

(1.北京明德立达农业科技有限公司,北京 100085 2.云南农业大学,昆明 650201 3.云南省植保植检站,昆明 650034)

摘要:利用湿法研磨工艺,将唑啞草酯和氯氟吡氧乙酸异辛酯复配制成可分散油悬浮剂。对分散介质、乳化剂、润湿分散剂、增稠剂进行了筛选试验,确定了15%唑啞草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯可分散油悬浮剂的最优配方。所制制剂稳定性良好,各项指标均符合可分散油悬浮剂的相关标准,且对禾本科杂草和阔叶杂草的防效优于两者复配乳油制剂。

关键词:唑啞草酯;氯氟吡氧乙酸异辛酯;可分散油悬浮剂;筛选;配方;药效

中图分类号:TQ 450.6 S 481⁺.9 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.03.004

Development of Pinoxaden + Fluroxypyr-meptyl 15% OD

GAO Jing-yu¹, XU Yan¹, FU Yang², PAN Jing¹, DONG Qin¹, LIU Run-feng¹, HAN Zhong-liang³, LUO Rong³

(1. Beijing Mindleader Agrosience Co., Ltd., Beijing 100085, China; 2. Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 3. Yunnan Plant Protection & Quarantine Station, Kunming 650034, China)

Abstract: The wet grinding process was used to prepare pinoxaden + fluroxypyr-meptyl OD. The optimum formula was determined by screening dispersion medium, emulsifier, dispersant and thickener. The formulation had good stability, all specifications conformed to the requirements of OD. The control effects on gramineous and broad-leaved weeds of the OD were better than the control effects of EC.

Key words: pinoxaden; fluroxypyr-meptyl; OD; screen; formula; control effect

唑啞草酯是先正达公司开发的新苯基吡唑啞类除草剂,具有内吸传导性,主要用于防除一年生禾本科杂草,对小麦田、大麦田一年生禾本科杂草野燕麦、狗尾草、稗草等有很好的防效,且对小麦、大麦安全^[1]。2010年底,唑啞草酯原药、单剂以及与快草酯复配的制剂在中国取得登记,制剂用于冬小麦、春小麦以及大麦田防除一年生禾本科杂草。

氯氟吡氧乙酸异辛酯对阔叶杂草有效,而对禾本科杂草无效。其为苗后除草剂,具有内吸传导性,施药后药剂被植物叶片和根迅速吸收并传导到全株各部位,敏感杂草受药后2~3 d顶端萎蔫,植株出现畸形、扭曲等典型的激素类除草剂反应^[2]。

可分散油悬浮剂避免使用溶剂,也无粉尘产生,是一种安全、环保的优良剂型,应用时表现出较高的药效^[3]。将唑啞草酯与氯氟吡氧乙酸异辛酯复配制备成可分散油悬浮剂,可有效防除小麦田、大麦田中一年生禾本科杂草和阔叶杂草,禾阔双除,高效搭配。

1 实验部分

1.1 原料与助剂

原药:唑啞草酯原药(95%) 瑞士先正达作物保护有限公司;氯氟吡氧乙酸异辛酯原药(96%) 浙江禾本科技有限公司。分散介质:油酸甲酯、大豆油、

收稿日期:2017-01-03;修回日期:2017-01-21

基金项目:云南省科技惠民计划专项(2016RA007)

作者简介:高敬雨(1993—),男,河北省邯郸市人,工程师,主要从事农药制剂加工研究工作。E-mail: gaojingyu@mdldagro.com

石蜡油。乳化剂:农乳500#、农乳600#、农乳1601、BY-125、EL-10、OP-10P。润湿分散剂:Morwet EFW、Atlox 4894、Tersprse 2510、Zephyrym PD2206。增稠剂:有机膨润土、硅藻土、羟乙基纤维素、白炭黑。

1.2 实验仪器

SM-0.2L立式砂磨机、高剪切均质乳化机(德国弗鲁克公司)、Mastersizer 3000激光粒度仪、JK99B全自动张力仪、BROOKFIELD R/S plus流变仪、Agilent高效液相色谱仪、101-2A型恒温烘箱、冰箱、梅特勒AL204电子天平。

1.3 实验方法

按拟定配方,将原药、乳化剂、润湿分散剂、增稠剂、分散介质等混合均匀后,将混合物转入砂磨机中进行预分散,再加入砂磨介质研磨,用Mastersizer 3000激光粒度仪检测至液体混合物平均粒径小于5 μm ,然后过滤,得到可分散油悬浮剂。具体工艺流程见图1。

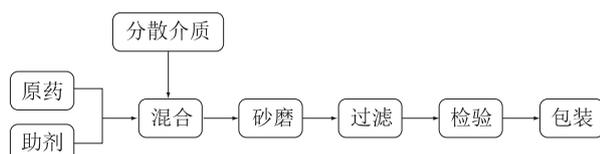


图1 可分散油悬浮剂加工工艺流程图

2 配方筛选

2.1 分散介质的选择

为使原药高度分散,分散介质要求闪点高,挥

发性低,且具备一定黏度。可分散油悬浮剂常用的分散介质有:甲酯油,如油酸甲酯、脂肪酸甲酯;植物油,如大豆油、菜籽油、松节油等;矿物油,如石蜡油、高级脂肪烃等^[4]。唑啉草酯与氯氟吡氧乙酸异辛酯复配制剂分散介质的筛选结果如表1。由表可见,以油酸甲酯+大豆油(体积比4:1)作为分散介质,制剂性能较好。

表1 分散介质的筛选结果

分散介质	分散性	稳定性	倾倒性
油酸甲酯	良	优	优
大豆油	良	优	良
石蜡油	差	差	差
油酸甲酯+大豆油(体积比1:1)	优	差	良
油酸甲酯+大豆油(体积比4:1)	优	良	优
油酸甲酯+石蜡油(体积比1:1)	良	良	良
大豆油+石蜡油(体积比1:1)	差	差	良

2.2 乳化剂的选择

农药配方中乳化剂应用最多的是阴离子和非离子表面活性剂,针对可分散油悬浮剂的剂型特点,选择农乳500#为阴离子表面活性剂进行另一乳化剂的筛选。采用直接配制、重复试验的方法对乳化剂进行筛选,以悬浮率、分散性、乳液稳定性、倾倒性、热贮稳定性为评价指标,结果见表2。由表2可见,选用农乳500#、OP-10P组合使用,且用量分别为8%和4%时,所制制剂的悬浮率、分散性、乳液稳定性、倾倒性、热贮稳定性均较好。

表2 乳化剂的筛选

序号	乳化剂				悬浮率/%	分散性	乳液稳定性	倾倒性	热贮稳定性
	名称	用量/%	名称	用量/%					
1	农乳500#	6	OP-10P	6	90	优	良	合格	良
2	农乳500#	8	OP-10P	4	92	优	优	合格	优
3	农乳500#	4	OP-10P	8	91	良	优	合格	良
4	农乳500#	6	EL-10	6	87	差	良	合格	良
5	农乳500#	8	EL-10	4	89	优	差	合格	优
6	农乳500#	4	EL-10	8	86	优	良	不合格	良
7	农乳500#	6	BY-125	6	91	优	差	合格	良
8	农乳500#	8	BY-125	4	94	良	优	不合格	优
9	农乳500#	4	BY-125	8	92	良	优	合格	优
10	农乳500#	6	农乳1602	6	93	良	良	合格	良
11	农乳500#	8	农乳1602	4	94	优	差	不合格	良
12	农乳500#	4	农乳1602	8	90	优	优	合格	差
13	农乳500#	6	农乳600#	6	88	差	优	合格	良
14	农乳500#	8	农乳600#	4	89	良	良	合格	良
15	农乳500#	4	农乳600#	8	86	良	差	不合格	差

2.3 润湿分散剂的选择

润湿分散剂的作用是在农药颗粒周围形成保护层,保证制剂的贮存稳定性。根据可分散油悬浮剂的开发经验,从Morwet EFW(烷基萘磺酸盐和阴离子润湿剂混合物)、Atlox 4894(复配非离子分散剂)、Tersprse 2510(非离子分散剂)、Zephrym PD2206(非离子分散剂)几种润湿分散剂中选择合适的分

散剂。以油酸甲酯+大豆油(体积比4:1)作为分散介质,农乳500#(8%)、OP-10P(4%)作为乳化剂,以悬浮率、分散性、稳定性、析油率为评价指标,对可分散油悬浮剂的润湿分散剂进行筛选,结果如表3所示。从表3可以看出,采用5% Atlox 4894作为润湿分散剂,制剂的悬浮率、分散性、稳定性、析油率均良好。

表3 润湿分散剂的筛选

序号	用量/%				悬浮率/%	分散性	稳定性	析油率/%
	Morwet EFW	Atlox 4894	Tersprse 2510	Zephrym PD2206				
1	3				87	优	优	14
2	5				88	优	优	10
3		3			92	良	优	8
4		5			94	优	优	5
5			3		89	优	差	12
6			5		91	优	差	12
7				3	89	优	差	14
8				5	92	良	优	9

2.4 增稠剂的选择

可分散油悬浮剂的黏度是影响产品贮存稳定性的一个重要因素。黏度小,产品容易分层、结块,黏度大,产品流动性较差。在产品中加入适量增稠剂,可使产品具有较好的稳定性^[5]。其筛选结果见表4。从表中可以看出,采用0.5%有机膨润土作为增稠剂,制剂的倾倒性、析油率、贮存稳定性都优于其他配方。

表4 增稠剂的筛选

增稠剂	用量/%	析油率/%	倾倒性	热贮稳定性
有机膨润土	0.5	3.2	合格	优
	1.0	2.1	不合格	良
硅藻土	0.5	3.4	不合格	良
	1.0	2.1	不合格	良
羟乙基纤维素	0.5	4.2	合格	良
	1.0	2.3	不合格	良
白炭黑	0.5	5.9	合格	优
	1.0	3.2	不合格	良

2.5 粒径、表面张力、黏度等测定结果

对试验筛选过程中较好的配方进行粒径测定。结果显示: D_{10} 值为 $0.412\ \mu\text{m}$ 、 D_{50} 值为 $1.33\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} 值为 $2.50\ \mu\text{m}$ 、 D_{98} 值为 $3.68\ \mu\text{m}$;平面平均粒径为 $0.839\ \mu\text{m}$ 、体积平均粒径为 $1.44\ \mu\text{m}$ 。粒径测定结果见图2。

对性能较好的小试样品进行表面张力测定,将样品稀释1 000倍,使用JK99B全自动张力仪,采用环法测定其表面张力。制剂表面张力为 $32.255\ \text{mN/m}$,表面张力较小。

采用BROOKFIELD R/S plus流变仪对可分散油

悬浮剂的流变学性能进行测定。采用DG3 DIN转子,剪切速率为 $400\ \text{s}^{-1}$,剪切时间为180 s,收集180个数据点。所测得数据由流变仪软件自动拟合,绘制黏度与时间的关系曲线,剪切力与剪切速率的关系曲线。测得其黏度为 $38.742\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,黏度较低,制剂具有良好的流动性。

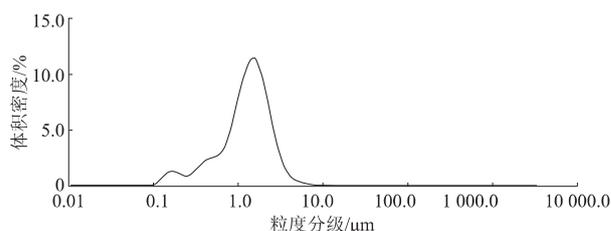


图2 粒径测定结果

3 配方确定

3.1 最优配方

通过对分散介质、乳化剂、湿润分散剂、增稠剂等进行筛选试验,得到了较优配方。可分散油悬浮剂组成:唑啉草酯6%、氯氟吡氧乙酸异辛酯9%、农乳500# 8%、OP-10P 4%、Atlox 4894 5%、有机膨润土0.5%,并以体积比为4:1的油酸甲酯+大豆油补足至100%。

3.2 各项技术指标

按上述配方配制的制剂性能稳定,对环境污染小,对使用者安全,具有良好的开发前景。本配方各项技术指标均需符合国家及行业相关标准的要求,具体如表5。

表5 各项技术指标检测

项目	指标	实测指标
唑啉草酯质量分数/%	6±0.6	6.1
氯氟吡氧乙酸异辛酯质量分数/%	9±0.9	9.2
pH值	6~8	6.57
分散稳定性	合格	合格
悬浮率/%	≥98	99
倾倒后残余物/%	≤5.0	3.7
洗涤后残余物/%	≤0.5	0.3
湿筛试验(通过75 μm试验筛)/%	≥98	99
低温稳定性	合格	合格
热贮稳定性	合格	合格

4 田间药效试验

2016年,以15%唑啉草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯乳油为对照药剂,对15%唑啉草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯可分散油悬浮剂进行田间药效试验。试验在云南昆明进行,供试作物为小麦,试验靶标为禾本科杂草和阔叶杂草。药后7 d调查各处理对杂草的防效,结果见表6。

表6 田间药效试验

药剂	防效/%	
	禾本科杂草	阔叶杂草
15%唑啉草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯可分散油悬浮剂	98.7	88.3
15%唑啉草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯乳油	93.2	83.1

由表可见,15%唑啉草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯

可分散油悬浮剂对小麦田禾本科杂草的防效大于98%,对阔叶杂草的防效为88.3%。可分散油悬浮剂产品防除效果好于乳油产品。

5 结论

本研究通过对分散介质、乳化剂、润湿分散剂、增稠剂进行筛选试验,确定了15%唑啉草酯·氯氟吡氧乙酸异辛酯可分散油悬浮剂的最优配方。按照本实验配方制得的可分散油悬浮剂产品,各项技术指标均需符合国家及行业相关标准的要求。制备工艺简单,产品对环境和使用安全,除草活性高,性能稳定,具有良好的创新性和经济效益。

参考文献

- [1] 万琴. 除草剂唑啉草酯的合成研究 [J]. 现代农药, 2015, 14 (2): 25-27
- [2] 贾增坡, 何世仓, 龚国斌. 烟嘧·氯氟吡氧乙酸·莠去津30%油悬浮剂玉米田间药效试验 [J]. 农药科学与管理, 2011, 32 (3): 50-52.
- [3] 华乃震. 农药可分散油悬浮剂的进展、加工和应用() [J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 1-4; 16.
- [4] 梁静静, 关立婷, 许良忠. 15%氯虫·甲维盐油悬浮剂的研制 [J]. 现代农药, 2012, 11 (5): 20-22.
- [5] 于康平, 李泽方, 罗志会, 等. 20%丁吡吗啉油悬浮剂配方的研究 [J]. 现代农药, 2014, 13 (1): 15-18.

(责任编辑:柏亚罗)

(上接第16页)

氯磷进行氯化反应得到关键中间体4,6-二氯-5-氟嘧啶。最后中间体(E)-(5,6-二氢-[1,4,2]-二噁嗪-3-基)-(2-羟基苯基)-甲酮-O-甲基肟先与4,6-二氯-5-氟嘧啶醚化,再与2-氯苯酚反应得到目标产物氟嘧啶酯。本合成工艺操作简便,反应条件温和,收率较高。

参考文献

- [1] 关爱莹, 刘长令. 高效杀菌剂氟嘧啶酯 [J]. 农药, 2003, 41 (3): 40-42.
- [2] 柏亚罗. 氟嘧啶酯2017年1月专利到期, 其市场竞争将更加激烈 [DB/OL]. (2017-03-21) [2017-04-01]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_3870.html.
- [3] Heinemann U, Gayer H, Gerdes P, et al. Halogen Pyrimidines and Its Use Thereof as Parasite Abatement Means: US, 6103717 [P]. 2000-08-15.
- [4] Vic P, Rama M H, Avinash S M, et al. Process for Preparing Fluoxastrobin: US, 2015011753 [P]. 2016-11-14.
- [5] 武恩明, 孙克, 张敏恒. 氟嘧啶酯合成方法述评 [J]. 农药, 2014, 53

(7): 537-541.

- [6] 郭栋, 廖德华, 高倩, 等. 氟嘧啶酯中间体(E)-(5,6-二氢-[1,4,2]-二噁嗪-3-基)-(2-羟基苯基)-甲酮-O-甲基肟的合成 [J]. 农药, 2014, 53 (5): 322-324.
- [7] Stanislaw O, Jadwiga S, Mieczyslaw M. A Preparative Method for Synthesis of 4,5,6-Trichloropyrimidine [J]. Arkivoc, 2000 (vi): 905-908.
- [8] Buckle D R, Cantello B C, Smith H. Antiallergic Activity of 4-Hydroxy-3-nitrocoumarins [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1975, 18 (4): 391-394.
- [9] Cushman M, Mathew J. Nitration of the Lithium Potassium Dianions of Phenolic Alkyl Aryl Ketones with Propyl Nitrate: Synthesis of 1-Nitroalkyl Hydroxyphenyl Ketones [J]. Synthetic Communications, 1982, 5: 397-399.
- [10] Gayer H, Gallenkamp B, Gerdes P, et al. Process for Preparing 3-(1-Hydroxyphenyl-1-alkoximinomethyl) Dioxazines: US, 6150521 [P]. 2000-11-21.
- [11] Pleschke A, Marhold A. Process for Preparing Ring-fluorinated Aromatics: US, 2008182986 [P]. 2008-07-31.

(责任编辑:顾林玲)