

◆ 研究与开发 ◆

高电解质体系农药制剂配方的开发

钟玲, 陆威

(陶氏化学(中国)投资有限公司 亚太区研发中心, 上海 201203)

摘要:针对高电解质农药配方体系,开发相应的助剂解决方案,提高制剂稳定性。通过加入磷酸酯类增溶剂,提高助剂在高电解质配方体系中的溶解性,从而达到提高配方贮存稳定性的目的。利用此方法成功开发了基于草铵膦的复配悬浮剂产品22%精喹·草铵膦悬浮剂和25%乙羧·草铵膦悬浮剂,所制悬浮剂热贮和冷贮稳定性合格。试验结果表明,开发的助剂体系适用于不同的农药原药和剂型。

关键词:草铵膦;悬浮剂;增溶剂;磷酸酯;配方;开发

中图分类号:TQ 450.6⁺⁷ 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.05.002

Development of High Electrolyte Pesticide Formulation

Zhong Ling, Lu Wei

(Asia Pacific R&D, the Dow Chemical Company, Shanghai 201203, China)

Abstract: To explore inert formulation additive package for high electrolyte pesticide formulation, phosphate ester hydrotrope was used to improve water solubility of nonionic and anionic additives in high electrolyte formulation system. Quizalofop-P-ethyl + glufosinate-ammonium 22% SC and fluoroglyphofen-ethyl + glufosinate-ammonium 25% SC were developed with qualified thermal and low temperature stability by utilizing phosphate ester hydrotrope. The additive package was demonstrated to be compatible to different formulation additive system and active ingredients, and potentially broad formulation types.

Key words: glufosinate-ammonium; SC; hydrotrope; phosphate ester; formula; development

草铵膦(glufosinate-ammonium)为广谱灭生性苗后除草剂,具有内吸传导活性,它可用于果园、葡萄园、非耕地、马铃薯田等防除一年生和多年生双子叶杂草、禾本科杂草和莎草等,对一些多年生恶性杂草有优异的防除效果^[1-2]。目前,国内草铵膦产品剂型以水剂为主,如10%、18%、20%、50%和200 g/L等。近年来,为提高防治效果,草铵膦常与其他选择性除草剂如精喹禾灵、烯草酮混用。为方便农民使用并达到最优的防治效果,草铵膦与其他除草剂按一定优选比例复配的农药配方研究引起了行业的广泛关注。众所周知,草铵膦以有机盐的形式存在,在水相中有很高的溶解度,而与其复配使用的其他除草剂大多在水中的溶解度较低。因此,根据复配制剂中其他除草剂的理化性质,先制备成悬

浮剂(SC)、水乳剂(EW)、微乳剂(ME)等,再与草铵膦水剂复配得到最终成品。但当草铵膦含量较高时,其高含量的电解质溶液很容易引起配方的不兼容,导致制剂出现分层、破乳、析晶等配方不稳定问题。本试验以22%精喹·草铵膦SC(2%精喹禾灵+20%草铵膦)配方开发为例,开发出适用于高电解质配方体系的助剂解决方案。

1 材料与方法

1.1 试验材料

草铵膦原药(94.4%)、精喹禾灵原药(97.5%),河北威远生物化工股份有限公司;乙羧氟草醚原药(92.8%),青岛清原农冠抗性杂草防治有限公司。烷基醇烷氧基非离子型润湿剂TERGITOL™ W-600,

收稿日期:2018-05-03

作者简介:钟玲,女,博士,主要从事农药助剂和特种精细化学品的开发和技术支持工作。E-mail: lzhong2@dow.com

EO/PO聚醚分散剂DOWFAX™ D-800,聚羧酸盐分散剂POWERBLOX™ D-305、D-205,磷酸酯类增溶剂TRITON™ H-66,有机硅类消泡剂XIAMETER™ AFE-1520,均由陶氏化学公司提供。增稠剂黄原胶为市售产品。

1.2 试验方法

本试验采用湿法研磨,按配方称量各物料,在立式砂磨机中将物料粉碎至 D_{50} 值小于 $5\ \mu\text{m}$,检测分析其他指标,并包装。具体步骤如下:1)将原药、润湿剂、分散剂和消泡剂按配比称量,连同水加入到砂磨机中进行研磨。2)研磨约2 h后,将增稠剂、防冻剂及剩余水加入进行调制,得到白色均相悬浮剂。3)取样分析,过滤并包装。

将悬浮剂在 $(54\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中贮存14 d ($0\pm 2)^\circ\text{C}$ 贮存7 d后,恢复至室温,测定其理化性能指标。

2 结果与讨论

草铵膦和精喹禾灵的理化性质如表1所示。精喹禾灵具有相对较高的熔点和较低的溶解度,符合制备悬浮剂的条件^[3]。草铵膦在水中的溶解度大于 $500\ \text{g/L}$,适合制备成水剂。在本试验中,先制备精喹禾灵悬浮剂,再将草铵膦原药溶解到悬浮剂中制得成品。在最终配方中,草铵膦的质量分数为20%,因

此在制备精喹禾灵悬浮剂时,设定其总量占最终配方的70%,其余10%为水,或者加入其他助剂用来提高配方稳定性。

表1 草铵膦和精喹禾灵理化性质^[2]

项目	草铵膦	精喹禾灵
外观	固体	白色固体
熔点/ $^\circ\text{C}$	215	76.1~77.1
密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.4	1.36
水中溶解度($20\sim 25^\circ\text{C}$)/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$>5\times 10^5$	0.61

2.1 精喹禾灵SC的制备

确定精喹禾灵用量为2%(折百)、消泡剂用量为0.3%,增稠剂黄原胶用量为0.2%,水补足至悬浮剂总量的70%,对精喹禾灵SC进行润湿分散剂筛选,结果如表2所示。试验结果表明,以配方4制备的悬浮剂冷贮和热贮稳定性良好,而以其他配方配制的悬浮剂热贮后出现不同程度的分层。比较配方1和配方2可以发现,将DOWFAX™ D-800质量分数从2%提高到3%,有利于制剂热贮稳定性的提高;比较配方2和配方3可以看出,润湿剂TERGITOL™ W-600质量分数从0.5%提高到1.0%,制剂分层现象加剧。由于配方中精喹禾灵的含量较低,润湿剂的需求相对较少。当润湿剂用量超过所需时,润湿剂可能会和分散剂形成竞争,在原药颗粒表面替代部分分散剂,从而导致配方的稳定性降低^[4]。

表2 精喹禾灵SC润湿分散剂筛选结果

配方	用量/%				稳定性	
	TERGITOL™ W-600	DOWFAX™ D-800	POWERBLOX™ D-305	POWERBLOX™ D-205	热贮	冷贮
配方1	0.5	2.0	0.3		分层,15%	合格
配方2	0.5	3.0	0.3		分层,5%	合格
配方3	1.0	3.0	0.3		分层,8%	合格
配方4	0.5		1.5	1.0	合格	合格

2.2 22%精喹·草铵膦SC的制备

在上述配方的基础上,加入草铵膦原药,以及

不同用量的TRITON™ H-66、水等,搅拌后观察制剂的外观和贮存稳定性,结果见表3。

表3 22%精喹·草铵膦SC优化配方筛选

配方	用量/%							稳定性	
	配方1	配方2	配方3	配方4	草铵膦	TRITON™ H-66	水	热贮	冷贮
配方5	70				20		10	分层,28%	有固体析出,可流动
配方6	70				20	5	5	分层,1%	合格
配方7	70				20	10		分层,1%	胶状,可流动
配方8		70			20	5	5	合格	合格
配方9			70		20	5	5	合格	合格
配方10				70	20	5	5	合格	合格

根据配方5~配方10配制的制剂均为均匀、白色至淡黄色液体。在配方1的基础上,只加入草铵膦

原药和水得到配方5,草铵膦可以完全溶于其中,形成均匀、可流动的分散液。但热贮14 d后,样品出现

了明显分层,上层为黄色浑浊液体,低温贮存7 d后,制剂样品中出现明显的固体析出物。草铵膦的存在提高了配方体系的电解质浓度,但由于大部分助剂的耐盐性较差,助剂可能从体系中析出,从而导致配方存在不稳定现象。为解决助剂在高电解质体系中的不稳定问题,TRITON™ H-66被引入体系。TRITON™ H-66是小分子的磷酸酯类表面活性剂,具有出色的增溶作用,可提高助剂在高电解质体系中的兼容性,从而起到提高配方稳定性的作用。从表3中配方6可以看出,当TRITON™ H-66用量为5%时,制剂热贮稳定性有了明显提升,仅表层出现约1%的分层,经过7 d的冷贮测试,配方表现出良好的稳定性。但当TRITON™ H-66用量提升到10%时,配方7所得制剂冷贮后黏度变大,外观呈胶状。

配方8、9、10在配方2、3、4的基础上,分别加入草铵膦原药和5%的TRITON™ H-66。3个配方所得制剂都表现出均匀的外观以及合格的冷贮和热贮稳定性。此试验结果也表明,TRITON™ H-66对不同类型的助剂都有较好的增溶效果,进而提高配方的贮存稳定性。

按照同样方法,草铵膦与乙羧氟草醚的复配悬浮剂被成功开发。综合各项筛选试验结果,确定了25%乙羧·草铵膦SC优化配方为:乙羧氟草醚1.5%(折百)、草铵膦23.5%(折百)、润湿剂TERGITOL™ W-600 1%、DOWFAX™ D-800 2%、POWERBLOX™ D-305 0.3%、TRITON™ H-66 5%、消泡剂0.3%、黄原胶0.2%、水补足至100%。TERGITOL™ W-600为润湿剂,DOWFAX™ D-800和POWERBLOX™ D-305

为分散剂,TRITON™ H-66为增溶剂。所制制剂的热贮和冷贮稳定性均合格。值得关注的是,乙羧氟草醚的熔点为65℃,对于制备悬浮剂配方来说属于低熔点的原药体系。在使用配方6中的助剂组合时,同样表现出理想的贮存稳定性。综合以上试验结果,本研究中开发的方法和助剂配伍可适用于不同原药体系。

3 结论

本文研究了适用于高电解质农药配方的助剂解决方案。试验结果表明,在草铵膦的存在下,配方容易出现分层等不稳定问题。磷酸酯类增溶剂加入到配方体系中可提高助剂在高电解质体系中的稳定性。在一定添加范围内,增溶剂的加入可以明显提高配方的贮存稳定性。同时,本研究中的解决方案对不同的助剂类型及不同的原药体系都有较好的适应性。除悬浮剂外,此研究工作也被尝试用于其他剂型中,如水乳剂和微乳剂,均达到了稳定性良好的效果。

参考文献

- [1] 张一宾,周燚. 5-氨基乙酰丙酸的植物生理活性 [J]. 世界农药, 2000, 22 (3): 8-14.
- [2] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 17th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2015.
- [3] 王开运. 农药制剂学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2009.
- [4] Vermeer R, Baur P. Suspension Concentrates: US, 7977278B2 [P]. 2007-09-18. (责任编辑:柏亚罗)

(上接第 5 页)

表 6 开发中的水稻用杀虫剂

有效成分	开发公司	开发代号	防治谱	其他作物
溴虫氟苯双酰胺(broflanilide)	三井化学、巴斯夫	MCI-8007	鳞翅目、鞘翅目害虫	果蔬、大豆
dicloromezotiaz	杜邦	DPX-RDS63	咀嚼式口器害虫	果蔬
tetraniliprole	拜耳	BCS-CL73507	鳞翅目、鞘翅目害虫	玉米、果蔬
benzpyrimoxan	日本农药	NNI-1501		
flupyrimin	明治制果	ME5382	蟑螂、家蝇	非作物

(未完待续)

参考文献

- [1] Phillips McDougall-AgriService. Crops Section—2016 Market [R]. Phillips McDougall, 2017.
- [2] Phillips McDougall-AgriService. Products Section—2016 Market [R]. Phillips McDougall, 2017.
- [3] 柏亚罗,石凌波. 三嗪类除草剂的全球市场及发展前景 [J]. 现代农药, 2018, 17 (3): 1-8.
- [4] Andy B. BASF Debuts Provisia Rice System in US [J]. Agrow Weekly Briefing, 2018 (6): 8-9.
- [5] 巴斯夫. 巴斯夫创新性地整合两大非转基因耐除草剂水稻系统 [DB/OL]. [2018-07-12]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_5496.html.
- [6] 柏亚罗,顾林玲. 水稻用三大类农药市场及产品开发生 [J]. 现代农药, 2017, 16 (1): 1-7.
- [7] 柏亚罗,顾林玲. 2017 年全球登记或上市的农药新产品 [J]. 现代农药, 2018, 17 (1): 8-15. (责任编辑:顾林玲)