

◆ 研究与开发 ◆

32.5%苯菌·苯醚甲悬浮剂配方研制

孙才权^{1,2}, 张登科^{3*}

(1. 中化化工科学技术研究总院有限公司, 北京 100083 2. 北京广源益农化学有限责任公司, 北京 100083 3. 浙江禾田化工有限公司, 杭州 310023)

摘要: 研制了32.5%苯菌·苯醚甲悬浮剂, 并初步研究了影响配方性能的因素。通过对润湿分散剂组合的筛选, 确定最佳助剂组合, 并通过冷热贮循环试验和原药适应性试验进一步优化配方。最佳配方助剂组合: Tensiofix SC为1%、TOXIMUL8320为1.5%、SP2728为3%。该配方性能良好, 具备中试生产的条件。

关键词: 苯醚甲环唑; 苯醚菌酯; 悬浮剂; 配方; 筛选

中图分类号: TQ 450.6⁺7 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2018.05.003

Study on the Development of ZJ0712 + Difenoconazole 32.5% SC

Sun Cai-quan^{1,2}, Zhang Deng-ke^{3*}

(1. Central Research Institute of China Chemical Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China; 2. Beijing Grand AgroChem Co., Ltd., Beijing 100083, China; 3. Zhejiang Hetian Chemical Co., Ltd., Hangzhou 310023, China)

Abstract: The formula of ZJ0712 + difenoconazole 32.5% SC was developed, and the influence factors were studied. The optimal adjuvant group was screened from different categories of wetting-dispersing agents by parallel experiment. Further, the initial formula was screened by thermal storage test and low temperature storage test. The optimal adjuvant group was composed of adjuvant Tensiofix SC 1%, TOXIMUL8320 1.5%, SP2728 3%. The performance of this formula was good, and was suitable for pilot production.

Key words: difenoconazole; ZJ0712; SC; formula; screen

苯醚菌酯, 开发代号ZJ0712, 是浙江省化工研究院创制的新型甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂, 由浙江禾田化工有限公司进行产业开发。该品种具有杀菌谱广、活性高的优点, 兼具保护和治疗活性, 对众多作物的白粉病(如瓜类、苹果等), 锈病(如苹果、梨等), 霜霉病(如葡萄、黄瓜等), 炭疽病(如黄瓜、西瓜、芒果等)表现出优异的防治效果^[1]。苯醚甲环唑是广谱内吸性三唑类杀菌剂, 具有保护和治疗作用。其原药为浅灰色粉末, 纯品熔点为76℃, 一般工业品熔点为60~70℃, 属于低熔点农药^[2]。其能有效防治白粉病、颖枯病、锈病、早疫病等病害^[3]。

苯醚甲环唑与苯醚菌酯两者复配, 不仅能有效扩大防治谱, 而且能够延缓抗性的发生和发展。但

两者复配, 熔点将进一步降低。低熔点原药悬浮剂的配方筛选, 受到诸多因素影响^[4-6]。

1 材料与方法

1.1 材料及助剂

原药 苯醚菌酯原药(98%), 浙江禾田化工有限公司; 苯醚甲环唑原药(95%), 市售产品。分散剂: Sopa270(聚醚硫酸盐), 江苏凯元科技有限公司; A121(脂肪醇聚醚), 南京科宏化工有限公司; G5000(EO-PO嵌段共聚物)、Atlox4913(聚羧酸), 英国禾大公司; SPSC3(聚醚)、SP2728(聚羧酸盐), 南京擎宇化工科技有限公司; i322SC(磷酸酯), 巴西Oxiten公司; NS500LQ(聚醚)、Morwet D500(萘磺酸

收稿日期: 2018-04-02

作者简介: 孙才权(1975—), 男, 安徽省庐江县人, 高级工程师, 从事农药制剂与助剂的研究、生产工作。E-mail: bjgyynscq518@163.com

通讯作者: 张登科(1981—), 男, 湖北省宜昌市人, 高级工程师, 从事农药制剂开发工作。E-mail: zhangdengke@sinochem.com

盐),阿克苏诺贝尔公司;Tamol8906(萘磺酸钠缩合物),巴斯夫化工有限公司;YUS-207K(萘磺酸盐),竹本油脂株式会社;T36L(阴离子羧酸盐),索尔维化工有限公司;Tensiofix SC(磺酸盐类),上海特斯克化学有限公司;TOXIMUL8320(聚醚),美国Stepan公司。

其他材料:黄原胶,淄博中轩生物制品有限公司;防腐剂BIT(市售产品);有机硅消泡剂BD3021,杭州包尔得有机硅有限公司。

1.2 主要测试方法

称取样品1~2 g,精确至0.000 2 g,按GB/T 14825—2006进行悬浮率测定。将量筒内25 mL(即1/10)残留液及沉淀物转移至100 mL容量瓶,用15 mL水洗涤量筒底部,干燥后称量固形物的质量,并以此计算其悬浮率。

pH值按GB/T 1601—1993方法进行,稀释10倍。

混合好足量样品,及时将其中的一部分置于已称量的500 mL量筒中,装至量筒体积的8/10处,塞紧磨口塞,称量,放置2 h。将量筒倾斜135°,倾倒60 s,再倒置60 s,重新称量量筒和塞子质量,计算倾倒后残余物质量分数。将400 mL水倒入量筒中,塞紧磨口塞,以量筒底部为中心,将量筒颠倒10次后,按上述操作倾倒内容物,再次称量筒和塞子质量,计算洗涤后残余物质量分数。

按GB/T 16150—1995中湿筛法进行细度测定。

采用NDJ-5S数显旋转式黏度计,选择2号转子,在30 r/min、20℃下测定制剂黏度。

向250 mL量筒中加入1.0 g试样,再加入标准硬水至距量筒底部9 cm刻度线处。盖上塞子,以量筒底部为中心,上下倾倒30次,静置1 min,以泡沫体积考察制剂持久起泡性。

取80 mL试样于100 mL烧杯中,冷却至 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$,保持1 h,每间隔15 min搅拌1次,每次15 s,观察其外观变化。将试样在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保持7 d,取出,恢复至室温后完成悬浮率和细度测定。

将约30 mL试样注入安瓿瓶中,封口,置于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温箱中保存14 d。取出后观察其外观变化,并于24 h内完成有效成分质量分数、悬浮率和细度测定。若测定结果符合标准技术要求,则试样的热贮稳定性为合格。

1.3 主要仪器

高剪切乳化机、200 mL立式砂磨机,沈阳化工研究院有限公司;NDJ-5S型旋转黏度计,上海衡平仪器仪表厂;BT9300H激光粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司。

1.4 工艺流程

将原药和助剂按试验设计配比称取,剪切均匀,转入砂磨机砂磨至细度小于 $5\ \mu\text{m}$,过滤,调制得到悬浮剂样品。

2 配方筛选结果及分析

2.1 润湿分散剂的筛选

以砂磨后料浆黏度、热贮14 d后制剂外观为指标,进行润湿分散剂复配筛选,结果见表1。

表1 润湿分散剂筛选结果

配方	助剂组合	黏度/(mPa·s)	热贮后制剂外观
1#	Sopa270 (1%) + SP2728 (3%) + Tamol8906 (2%)	658	黏度变大,流动性差
2#	Sopa270 (1%) + YUS-207K (2%) + SP2728 (3%)	712	膏化,流动性差
3#	SPSC3 (2%) + Atlox4913 (3%)	683	析水8%,流动性好
4#	NS500LQ (2%) + Atlox4913 (3%)	592	析水10%,流动性好
5#	1322SC (2%) + Atlox4913 (3%)	647	析水15%,流动性好
6#	G5000 (2%) + Atlox4913 (3%)	614	析水12%,流动性好
7#	Tensiofix SC (1%) + G5000 (2%) + Atlox4913 (3%)	558	析水2%,流动性好
8#	Tensiofix SC (1%) + G5000 (2%) + T36L (3%)	734	无析水,流动性好
9#	TOXIMUL8320 (1%) + G5000 (2%) + Atlox4913 (3%)	696	析水1%,流动性极好
10#	TOXIMUL8320 (1%) + A121 (2%) + Atlox4913 (3%)	696	析水4%,流动性极好
11#	TOXIMUL8320 (1%) + A121 (2%) + Atlox4913 (2%) + Tamol8906 (1%)	696	无析水,流动性极好
12#	Tensiofix SC (1%) + TOXIMUL8320 (1.5%) + SP2728 (3%)	536	无析水,流动性极好
13#	TOXIMUL8320 (1%) + A121 (2%) + Atlox4913 (3%)	696	析水4%,流动性极好
14#	TOXIMUL8320 (1%) + A121 (2%) + Atlox4913 (2%) + Tamol8906 (1%)	696	无析水,流动性极好
15#	TOXIMUL8320 (1%) + A121 (2%) + Atlox4913 (2%) + Morwet D500 (1%)	696	无析水,流动性极好

从表1可以看出:助剂类别或者配伍选择不当,则制剂会出现热贮析水或者析出乳液等现象。本试

验中,以8#、11#、12#、14#、15#配方配制的悬浮剂热贮稳定性较好。

2.2 初筛配方的冷热贮循环试验

采用初筛配方配制悬浮剂样品,并进行冷热贮循环试验,试验结果见表2。

表2 变温贮存试验结果

配方	1次热贮后悬浮率/%	冷贮后	2次热贮后外观
8#	91	合格	表层析出3%液体
11#	97	合格	表层析出5%液体
12#	96	合格	正常
14#	98	合格	正常
15#	97	合格	表层析出3%液体

由表2结果可知,变温贮存影响较小的配方为12#、14#,对其进行进一步考察。

2.3 原药适应性研究

选择2个生产厂家的苯醚甲环唑原药,分别对12#、14#配方进行配方适应性研究,结果见表3。

表3 配方对原药适应性的评估

配方	原药厂家	热贮后外观	热贮后悬浮率/%
12#	A	合格	97
12#	B	表层析水1%~2%	96
14#	A	表层析水5%	92
14#	B	合格	98

根据原药适应性筛选结果,最终确定12#配方为优选润湿分散剂配方。

2.4 防冻剂筛选

对4种常用防冻剂进行冻融(-18℃放置24 h,室温放置3 h)试验,结果见表4。

表4 不同防冻剂对配方的影响

防冻剂	冷贮试验	冻融试验
乙二醇	外观合格	流动性差
丙三醇	外观合格	合格
尿素	外观合格	流动性差
丙二醇	外观合格	流动性差

试验结果表明,丙三醇防冻效果相对较好。

2.5 配方的放大试验

采用12#配方配制5 kg样品,用实验室卧式砂磨机进行连续砂磨,所得样品外观、黏度、密度、倾倒性及热贮后分解率、悬浮率与小试试验结果一致。

3 优化配方及指标测定

通过对润湿分散剂、防冻剂筛选,确定32.5%苯菌·苯醚甲悬浮剂的配方为:苯醚甲环唑12.5%、苯醚菌酯20%、Tensiofix SC 1%、TOXIMUL8320 1.5%、SP2728 3%、丙三醇5%、黄原胶0.25%、消泡剂

BD3021 0.3%、BIT 0.05%,水补足至100%。所制悬浮剂指标测定结果见表5。

表5 32.5%苯菌·苯醚甲悬浮剂指标检测结果

项目	指标	检测结果
外观	类白色悬浮液	类白色悬浮液
苯醚甲环唑质量分数/%	12.5±0.75	12.6
苯醚菌酯质量分数/%	20±1.2	20.3
黏度/(mPa·s)	400~800	657
pH值	5~8	6.5
密度/(g·mL ⁻¹)	1.0~1.1	1.08
悬浮率/%	≥90	98
倾倒性/%	倾倒后残余物	≤5
	洗涤后残余物	≤0.5
冷贮稳定性	合格	合格
热贮稳定性	合格	合格
冻融恢复性	合格	合格

4 结论与讨论

4.1 不同原药对低熔点原药悬浮体系稳定性的影响

由试验可知,同一个配方、不同来源的苯醚甲环唑原药,其悬浮体系稳定性存在较大差异。原因可能是不同来源或工艺的苯醚甲环唑原药熔程、残留溶剂存在差异。因此,应最大限度控制原药规格和参数,勿轻易改变原药来源或规格。

此外,原药干燥脱溶方式和原药中残留溶剂对悬浮剂研磨影响也较大。通常这两者会影响原药的外观和气味,外观呈发黏结块状的原药开发成悬浮剂的难度较大,而晶体颗粒则对晶型有较高要求。

控制原药质量应尽量选择含量高,流动性、细度好的结晶状原药,避免选择有刺激性气味,发黏甚至结块的原药;一旦筛选出合适的配方后,应保持主要成分稳定性,不要轻易改变原药来源或规格。

4.2 低熔点原药复配后体系熔点的变化

从理论上分析,单一有效成分里加入其他有效成分会破坏物质在晶格上的排布,降低熔点。单一成分的晶体呈规律排列,对称性好,晶格能较高,加入其他成分后破坏了晶格的对称性,使晶格能下降,而熔点与晶格能直接关联。

4.3 低熔点原药悬浮体系的助剂和配方评价

低熔点原药由于本身熔点比较低,加之原药杂质和其他成分的影响,导致整个原药体系熔点进一步降低。一旦制备和贮存温度超过了熔点,原药的晶型很容易发生变化,而实际贮存中,经常会遇降温,原软化甚至熔融状态下原药分散体系的平衡

(下转第15页)

悬浮剂对直播水稻田稗草、千金子和鸭舌草等一年生杂草具有良好的防除效果。药后15 d和30 d,总草平均株防效和鲜重防效都在80%以上,防效好于2种

对照药剂,且对水稻安全。为了确保田间使用效果,24%嘧肟·氟氟草可分散油悬浮剂推荐有效成分用量为140~160 g/hm²。

表 6 24%嘧肟·氟氟草 OD 对直播水稻田杂草的防效

药剂处理/(g·hm ⁻²)	药后15 d株防效/%				药后30 d株防效/%				药后30 d鲜重防效/%			
	稗草	千金子	鸭舌草	总草	稗草	千金子	鸭舌草	总草	稗草	千金子	鸭舌草	总草
24%嘧肟·氟氟草OD 120	86.5	82.9	75.6	81.7	87.8	84.6	77.5	83.3	88.6	86.1	79.0	84.6
24%嘧肟·氟氟草OD 140	88.1	86.0	79.8	84.6	90.3	88.5	81.2	86.7	92.2	90.3	82.9	88.5
24%嘧肟·氟氟草OD 160	89.2	87.4	82.6	86.4	91.8	89.0	83.2	88.0	94.0	91.4	84.8	91.0
5%啶啉肟草醚EC 37.5	84.8	79.2	76.4	80.1	86.2	81.7	78.0	82.0	87.7	83.2	80.4	83.8
10%氟氟草酯EC 120	83.3	84.8	10.8	59.6	85.4	86.7	8.5	60.2	87.2	88.8	9.2	61.7

4 结论

通过对乳化剂、结构稳定剂、油相载体等进行筛选,确定24%嘧肟·氟氟草可分散油悬浮剂的优化配方。按照该配方制备的样品各项指标均合格,质量稳定,对水稻田稗草、千金子和鸭舌草防效良好,且其原料易得,制备工艺简单,易于工业化生产。

参考文献

[1] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
[2] 田志高, 刘安昌, 姚珊, 等. 新型除草剂啶啉肟草醚的合成研究 [J]. 现代农药, 2011, 10 (4): 27-29.
[3] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 90-91.
[4] 戴权. 植物油悬浮剂的研究与开发 [J]. 安徽化工, 2006, 2 (1): 50-51. (责任编辑: 柏亚罗)

(上接第 11 页)

受到破坏,发生奥氏熟化的风险增大。因此,在不同的贮存温度下,低熔点原药悬浮体系的稳定性很可能不一样。

目前还没有一种比较完善的配方评价体系来规避配方筛选的风险,这是由于现实工作中,很难模拟复杂的变温贮存条件,因而给配方的筛选带来了不小的困难。

通常来讲,双子表面活性剂、嵌段高分子聚合物对低熔点原药悬浮剂的开发非常有利,但必须与其他助剂配伍使用。

4.4 设备及工艺对低熔点原药悬浮体系的影响

低熔点原药悬浮体系研磨时应控制砂磨机温度,在条件允许的情况下,根据产能及功率配备冷

却机组,保证砂磨机温度在20℃或以下,避免热量的聚积和传递。

参考文献

[1] 陈定花, 朱卫刚, 胡伟群, 等. 新型广谱杀菌剂苯醚菌酯 (ZJ0712) 生物活性 [J]. 农药, 2006, 45 (1): 18-21.
[2] 李波. 25%苯醚甲环唑水悬浮剂的研制 [J]. 现代农药, 2009, 8 (1): 30-33.
[3] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 155-157.
[4] 刘广文. 现代农药剂型加工技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
[5] 张保华. 聚羧酸盐分散剂对苯醚甲环唑悬浮剂稳定性能影响 [J]. 现代农药, 2014, 13 (5): 20-22.
[6] 张树鹏, 项汉, 任帅臻, 等. 325 g/L苯甲·嘧菌酯悬浮剂的研制 [J]. 农药科学与管理, 2016, 37 (10): 24-28. (责任编辑: 顾林玲)

基于 Afidopyropen 的杀虫剂 Inscalis 将在加拿大登记

加拿大有害生物管理局 (PMRA) 建议登记基于新有效成分 afidopyropen 的两款杀虫剂 (Versys、Sefina), 商标名 Inscalis。Afidopyropen 由巴斯夫、明治制果共同开发。Versys 主要用于蔬菜、梨果、核果、观赏植物 (除松柏) 等, 防治各种蚜虫和粉虱; Sefina 用于防治马铃薯蚜虫 (*Macrosiphum euphorbiae*)、桃蚜 (*Myzus persicae*)、甘薯烟粉虱、马铃薯银叶粉虱 (*Bemisia tabaci*)、大豆蚜虫 (*Aphis glycines*)。Afidopyropen 作用机理新颖, 目前尚无相同作用机理品种登记, 因此, 其适用于害虫抗性管理和有害生物综合治理。Inscalis 在加拿大的登记公示日期截至10月14日。

2018年4月, 巴斯夫 Versys 首先在澳大利亚登记, 随后 Sefina 获得印度登记。Afidopyropen 还将在美国、墨西哥、中国和阿根廷登记。 (顾林玲译自《AGROW》)