

农药水分散粒剂专利技术现状及其发展趋势综述

史爱民 (国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏苏州 215000)

摘要 以农药水分散粒剂为主题, 从水分散粒剂的开发、制备工艺、技术改进尤其是助剂的优化等方面, 通过在专利数据库中进行标准检索系统分析了国内外近 30 年在该领域的的专利申请情况, 并比较了国内外的差异。

关键词 水分散粒剂; 农药剂型; 专利

中图分类号 S482 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)08-079-04

Review of Patent Technology Related to Water Dispersible Granules and Development Trend

SHI Ai-min (Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of the Patent Office, SIPO, Suzhou, Jiangsu 215000)

Abstract With pesticide water dispersible granules as theme, from aspects of development, preparation technique, technique improvement, through standard searches in the patent database, the patent application status in the field in recent 30 years at home and abroad was analyzed, the differences were compared.

Key words Water dispersible granules; Pesticide formulation; Patent

农药剂型是指农药制剂的形态, 它是根据药剂的特点和防治对象的需要, 使其在特定的条件下能发挥最佳使用效果加工而成的。通过农药剂型的加工可改变农药的物理性状、优化农药生物活性、使高毒农药低毒化、控制原药释放速度、扩大使用方式和用途、提高对施用者的安全性、延缓对靶标生物抗药性、减少环境污染等^[1]。传统的农药剂型对我国乃至世界农业的发展作出了巨大贡献, 但是粉剂、颗粒剂、乳油和可湿性粉剂等传统农药剂型都存在不可忽视的缺陷, 例如粉剂使用时粉粒会产生漂移现象, 导致药剂有较大的损失, 并且对环境也不利; 颗粒剂使用范围狭窄, 多为根部施药防治地下害虫; 乳油含有相当量的有毒的挥发性有机溶剂(如甲苯、二甲苯等), 存在易燃、易爆和中毒的危险, 易产生药害、污染环境和贮运不安全等问题; 可湿性粉剂由于其粒度很细, 生产和使用中往往出现粉尘飞扬现象, 不仅危害人体健康, 还会造成环境污染^[2]。

鉴于上述传统剂型所存在的缺陷, 加上人们对环境安全愈加重视, 开发水性化、低毒化、无粉尘、缓释化的环境友好型农药新剂型显得尤为重要。水分散粒剂、水乳剂、悬浮剂、悬乳剂、微胶囊被 FAO 认定为环保型制剂, 水分散粒剂是水性化、低毒化、无粉尘的体现, 具有很好的发展前景。笔者综述了农药水分散粒剂专利技术及其发展趋势, 旨在为进一步改进农药水分散粒剂提供借鉴。

1 农药水分散粒剂的提出及发展

世界上第 1 个农药工业化水分散粒剂产品分别是在 20 世纪 80 年代初由瑞士汽巴-嘉基公司生产的阿特拉津除草剂(商品名 Atrex Nine-O, 90% WDG)和美国杜邦公司生产的噻草酮除草剂(商品名 LEXONE DF, 75% DF)^[3]。

自 20 世纪 80 年代的农药学术会议和论文中, 就正式明确了 WG 的定义和质量标准。美国在 20 世纪 80 年代中后期虽用 DF 之名, 实际上已选取 WG 之内涵。1996 年, 全球农作物联合会订出了主要农药剂型类型和代码, 也确定水分

散粒剂代码为 WG。我国农药登记部门也正式作出规定, 统一用 WG 名称, 不再用 DF 名称登记。现在的 WG 是指一种干的、有一定强度和细度、粉尘少、能自由流动、均匀粒子组成的粒剂; 当加入到水中稀释, 很少搅拌迅速崩解, 在水中再分散得到粒径分布接近于起始粉或悬浮液制造时粒径(1~10 μm, 最好低于 5 μm)。

自 20 世纪 80 年代以来, 美国、英国、法国、瑞士等国家相继开发出 75% 苯磺隆、50% 酰嘧磺隆、20% 醚磺隆、90% 敌草隆、20% 扑灭津、70% 代森联、80% 灭菌丹水分散粒剂等产品。我国也有印楝素、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、抗蚜威、高渗吡虫啉水分散粒剂等产品研制成功的报道。特别是 20 世纪 90 年代以来, 国内外水分散粒剂的专利数量迅速增长。由图 1 可知, 20 世纪 80 年代之前, 水分散粒剂的专利申请量很少, 80~90 年代申请量开始增加, 且基本都是国外申请, 到 21 世纪初, 水分散粒剂的申请量呈现井喷式增长, 尤其是国内申请量的增加在短短十几年的时间内赶超过国外。

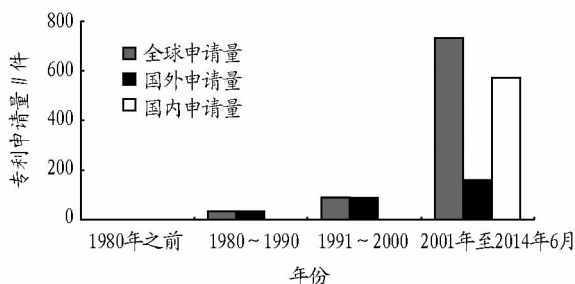


图 1 水分散粒剂全球专利申请的年代分布

由图 2 可知, 国内涉及水分散粒剂的专利申请最早出现于 1997 年, 2007 年以前每年的申请量较小, 从 2007 年开始, 涉及水分散粒剂的专利申请量迅猛增加, 基本呈现出递增的趋势, 其中 2012 年的申请量达到历史最高的 98 件, 2012 年以后的数据由于部分申请尚未公开的原因, 并不准确, 暂未统计, 但从整体上可以判断, 依然呈现逐年增长的趋势。

2 农药水分散粒剂的配方组成

水分散粒剂通常由以下几部分组成: 活性成分、润湿剂、

作者简介 史爱民(1986-), 男, 江苏丹阳人, 研究实习员, 硕士, 从事农药剂型加工研究。

收稿日期 2015-02-03

分散剂和粘结剂、崩解剂、其他添加剂,以及填料。

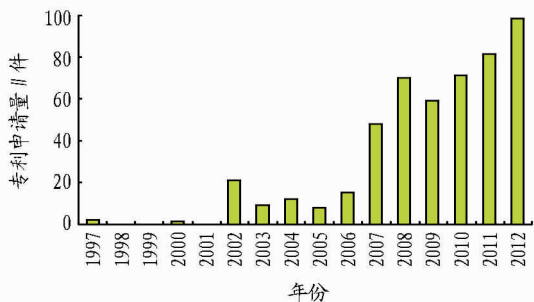


图2 国内水分散剂专利申请的年代分布

2.1 活性成分——农药原药 水分散剂剂的配制对农药原药的要求不高,液体、固体、水溶性、非水溶性的原药都能制备成水分散剂剂。21世纪初,国内专利申请中出现了生物农药、植物生长调节剂的水分散剂剂,同时还出现了传统农药与生物农药、传统农药与植物生长调节剂复配的水分散剂剂。由图3可知,国内水分散剂剂专利中的农药活性成分主要是传统农药,生物农药、植物生长调节剂所占比例很少,该种农药活性成分比例的不均衡原因主要有3个方面:传统农药的防治效果一般优于生物农药;生物农药、植物生长调节剂的品种较少;生物农药、植物生长调节剂的助剂筛选难度较大。

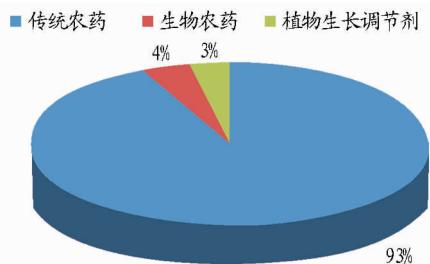


图3 国内水分散剂剂专利中农药活性成分分布

2.2 分散剂的选择与要求 分散剂是水分散剂剂中最重要的助剂,既要帮助水分散剂剂进入水中分散,又要防止它们重新聚集,保证悬浮状态,分散剂对颗粒的崩解有时也有帮助。常用的分散剂有木质素磺酸盐、萘磺酸钠甲醛缩合物、烷基酚乙氧基化合物、多芳基酚乙氧基化磷酸酯、EO-PO嵌段共聚物和聚羧酸盐等。市场上成熟的WG专用助剂有Akzonobel公司开发的morewet系列助剂,包括萘磺酸盐单剂和萘磺酸盐混合剂,具有良好的润湿分散作用;Huntsman公司开发的烷基磺酸盐类复合型表面活性剂WLNO系列、羧酸盐类阴离子表面活性剂Tersperse®系列;Diamond shamrock公司开发的Sellogen系列助剂。

关于水分散剂剂中分散剂的选择,现阶段还需要针对不同农药活性成分通过试验筛选,没有成熟完整的理论模式来测算指导。

另外,润湿剂、崩解剂、粘结剂、填料等农药助剂的选择也会影响水分散剂剂的配制及其悬浮时的稳定性。

3 农药水分散剂剂助剂的应用和发展

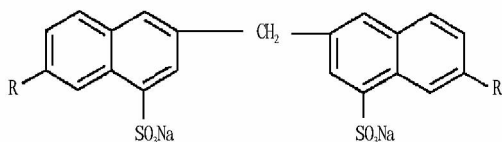
多年来,水分散剂剂助剂的发展主要集中在复配助剂、

开发适合生物农药的助剂以及合成新的分散剂。

3.1 复配助剂 北兴化学工业株式会社^[4]公开了使用阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂能够明显提高水分散剂剂的崩解性、分散性。

赫斯特化学公司^[5]公开了在使用除草剂和植物生长调节剂水分散剂剂时,将固体表面活性剂(例如十二烷基硫酸钠)和铵盐(例如硫酸铵)混合作为润湿剂,分散效果得到提高。

巴斯夫公司^[6]公开了使用可溶性膜(PVA、硅酸钠、烷基纤维素等材料组成)喷雾包衣水分散剂剂,可降低或消除农药在包装袋中的残留,且不影响药效;江苏省农药研究所股份有限公司^[7]公开了一种分散组合物,由萘磺酸盐和聚羧酸盐组成,萘磺酸盐的结构式见图4。该分散组合物具有快速崩解和助悬浮性,并具有较好的通用性。



注:R为H、CH₃、C₄H₉、ArCH₃烷基或芳烷基基团。

图4 萘磺酸盐的结构式

科宁公司^[8]公开了一种分散剂组合物,包含一种烷基糖苷和一种木质素磺酸盐,烷基糖苷与木质素磺酸盐的重量比为1:9~9:11,该分散剂组合物用于水分散剂剂;该分散剂剂能够提高水分散剂剂的稳定性、分散性。

3.2 生物农药助剂的开发 赫斯特公司^[9]公开了将昆虫病原菌、矿物油、甘油、氧化锌、硅酸镁铝、二氧化钛等制成水分散剂剂,克服了微生物制剂室低温下贮存易失活、产品不均匀的缺陷。

湖北省生物农药工程研究中心^[10]公开了苏云金杆菌水分散剂剂,其特征由于苏云金杆菌原粉、湿润剂、崩解剂及载体配制而成,各组分重量的百分比为:苏云金杆菌原粉10%~50%,湿润剂3%~35%,崩解剂8%~20%,载体30%~77%;所述的湿润剂是烷基磺酸盐或烷基苯磺酸盐类,所述载体是硅藻土、高岭土、陶土、CaCO₃、凹凸棒土,所述的崩解剂是EP-70G、超细CaCl₂。该水分散剂剂克服了苏云金杆菌制成颗粒剂后不易崩解分散的缺陷。

华南理工大学^[11]公开了一种漏芦水分散剂剂杀虫剂,其特征包括漏芦根提取物5%~54%、分散剂1%~13%、润湿剂1%~15%、崩解剂7%~26%、粘结剂2%~19%、稳定剂1%~7%、载体20%~74%,其中所述分散剂选自磷酸盐、二辛基磺基琥珀酸钠、丙烯酸均聚物钠盐的1种或多种,润湿剂选自木质素磺酸钠、月桂醇硫酸钠、拉开粉中的1种或多种,崩解剂选自膨润土、羧甲基纤维素、氯化铝中的1种或多种。该水分散剂剂崩解速度快,贮存稳定性良好。

美国农业部^[12]公开了一种水分散剂剂生物防治制剂,包括:①有效量的非产毒或非产黄曲霉毒素的曲霉属菌株的分生孢子制剂;②羧甲基纤维素钠;③具有渗透保护性和粘性的试剂——海藻糖;④载体试剂——具有与所述分生孢

子的尺寸相当的尺寸以及具有足够小以不导致喷雾器系统堵塞的尺寸的粘土;⑤营养源——海藻糖。该水分散粒剂使得菌株的生存力无损失,在贮存和野外条件下具有高度稳定性。

河南省济源白云实业有限公司、中国科学院动物研究所、中国农业大学^[13]公开了一种水分散粒剂剂型昆虫杆状病毒杀虫剂,包含核型多角体病毒或/和颗粒体病毒原粉 1.0~50.0 重量份、载体 1.0~70.0 重量份、分散剂 1.0~20.0 重量份、润湿剂 0~20.0 重量份、崩解剂 1.0~20.0 重量份、光保护剂 0.5~20.0 重量份、粘结剂 1.0~20.0 重量份,其中分散剂、润湿剂选自十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、木质素钠、木质素钙或茶皂素。该水分散粒剂的病毒生物活性保持时间长,田间抗紫外线能力强,同时通过控制加工过程的环境温度最大限度地保持了病毒的杀虫活性。

3.3 分散剂的合成 亨斯迈表面活性技术公司^[14]合成了由马来酸酐低聚物和 α -甲基苯乙烷低聚物组成的交替共聚物,该共聚物用于玛津 WG 配方中的分散剂,表现了优良的分散效果。

帝国化学工业公司^[15]开发了一种苯丙烯共聚物,用于挤压造粒中 WG 的分散剂,能够显著提高 WG 颗粒的崩解性和悬浮性,还能延长制剂在高温的贮存期。

北京广源益农化学有限责任公司、中化化工科学技术研究总院^[16]公开了一种农药环保剂型专用分散剂,其特征在于通过丁烯二酸酐或其衍生物与丙烯酸或其衍生物聚合而成,分子量为 1 000~50 000,丁烯二酸酐或其衍生物与丙烯酸或其衍生物摩尔比为 0.1~20.0:0.1~20.0。该分散剂通过高价铈盐对直链分子进行改性,形成梳状高分子结构,该分散剂能够提高水分散粒剂的分散性、悬浮性。

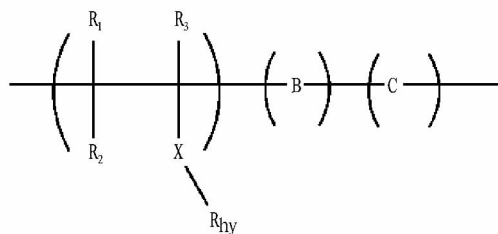
阿克佐诺贝尔化学国际公司^[17]公开了用于农业应用的分散剂,该分散剂的结构见图 5。

该分散剂能够使得水分散粒剂在硬水条件下获得稳定的悬浮液。

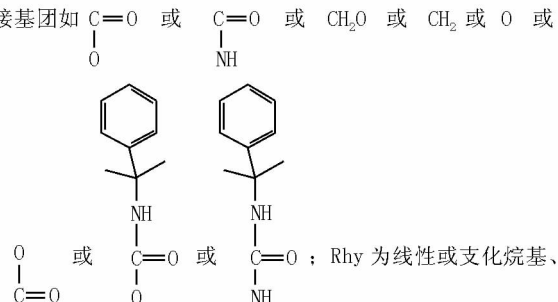
华南理工大学^[18]公开了一种高分子量中磺化度木质素基农药分散剂的制备方法,其采用氯化苄为醚化剂在木质素粉料(包括碱法制浆黑液粉、酸析碱木质素和酶解木质素、高沸醇木质素等)中引入苄基,增加木质素分子中的苯环结构,然后加入木质素磺酸盐、甲醛进行共聚反应。该方法提高了木质素磺酸盐的分子量,使产物的亲水基和亲油基更趋于两端分布,获得的产物在疏水性农药颗粒上具有较强吸附能力和吸附稳定性,同时具有良好的分散性、稳定性、润湿性和热贮性能。

4 水分散粒剂的造粒方法

水分散粒剂的造粒工艺是剂型生产中的核心技术之一,决定产品质量(尤其是崩解和分散速度)、生产成本和生产效率。通常有干法造粒和湿法造粒两大类,干法造粒包括转盘造粒法、挤压造粒法、高速混合造粒法等,一般是将农药原药与其他辅助成分混合均匀后,通过气流粉碎,造粒成型。湿



注: R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、 CH_3 、COOH 和 CH_2COOH , 其中 X=



连接基团如 $\begin{matrix} C=O \\ | \\ O \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} C=O \\ | \\ NH \end{matrix}$ 或 CH_2 或 CH_2 或 O 或 $\begin{matrix} O \\ | \\ C=O \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} NH \\ | \\ C=O \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} C=O \\ | \\ NH \end{matrix}$; R_{hy} 为线性或支化烷基、环烷基、芳基、烷基芳基或其烷基氧化衍生物的疏水结构部分; B 为聚合烯属不饱和羧酸单体及其盐所衍生的结构部分; C 为聚合烯属不饱和磺酸单体或磷酸单体及其盐所衍生的结构部分并且为任选的。

图 5 分散剂结构

法造粒有流化床造粒法、流化喷雾干燥造粒、喷雾干燥造粒,一般是将农药有效成分和各种助剂在水中研磨粉碎,调配成浆料后造粒干燥得到产品^[19]。

加工农药 WG 主要有上述 6 种造粒方法,目前国外最流行和最常用的造粒方法是挤压造粒法和喷雾干燥法,国内多采用挤压造粒法和流化床沸腾造粒为主。虽然通过不同工艺都可以得到满意的 WG,但是在决定采用何种造粒工艺时,活性成分和添加物的物理化学性质等因素必须先加以考虑,这些因素和不同的加工工艺决定了 WG 粒子形状、大小以及粒子的性质(例如粉尘性、在水中再分散性)。不同造粒方法在制造条件、产品形状方面明显相同,不同造粒工艺的比较见表 1。

表 1 主要造粒方法

造粒方法	产品性能	适合物料	说明
盘式造粒	松散球型颗粒,直径 2.0~4.0 mm	适合热敏性物料	低品味分散/悬浮性
高速混合造粒	不规则颗粒,直径 1.0~2.0 mm	适合热敏性物料	在壁上形成产品
流化床造粒法	均匀球状,直径 0.5~2.0 mm	适合熔点大于 80℃ 物料	高空气用量
挤压法	较紧实柱状颗粒,直径 0.8~1.2 mm,长 2.0~10.0 mm	适合大多数物料	通用的、粉/水有效混合
流化喷雾干燥	小的均匀球粒,粒径 150~350 μm	适合熔点大于 80℃ 物料	高空气用量
喷雾干燥	小的均匀球粒,粒径 50~200 μm	对热敏性物料需小心	高空气用量

5 结语

总体而言,水分散粒剂作为一种环保型的水基剂型,正逐步成为代替 DP、WP、EC 和 SC 的主要剂型,尤其在美国和英国,国内也正在逐步普及该环保型剂型。国内外对 WG 的

改进主要侧重于助剂的复配、分散剂合成开发以及开发适合生物农药的助剂。我国对水分散粒剂的研究起步较晚,市场上WG的助剂主要都是国外专利产品,国内专利主要侧重于筛选不同活性成分(包括传统农药、生物农药、植物生长调节剂)的助剂、助剂的复配,在分散剂合成方面,技术力量仍然落后于发达国家。

参考文献

- [1] 王彦华,王鸣华,张久双. 农药剂型发展概况[J]. 农药,2007(5):300-304.
- [2] 华乃震. 农药剂型的进展和动向(上)[J]. 农药,2008(2):79-81.
- [3] 谢毅,郭凡,康占海,等. 农药水分散粒剂的研究进展[J]. 农药科学与管理,2005,26(2):26-29.
- [4] 千叶馨. 物理性质改良的颗粒状可湿性粉剂:JP,昭59-193803 [P]. 1984-11-02.
- [5] HANS ROCHLING. Water-Dispersible Glufosinate Granules:US,5543385 [P]. 1996-08-06.
- [6] FERSCH K E. Method of Reducing Container Residue of Water-Dispersible Agricultural Chemical Granules by Water-Soluble Film Coating:US,5643593 [P]. 1997-07-01.
- [7] 徐年凤,韩顺宁,熊建民,等. 一种分散剂组合物及其应用:CN,1919437

- [P]. 2007-02-28.
- [8] LUNDSTEDT A P. Pesticide Dispersant:US,6855327 [P]. 2005-02-15.
- [9] ESPERANZA MORALES. Water-Dispersible Granules of Spores or Live Beauveria Bassina:US,5730973 [P]. 1998-03-24.
- [10] 钟连胜,杨自文,周荣华,等. 苏云金杆菌水分散颗粒剂:CN,1481687 [P]. 2004-03-17.
- [11] 何道航,李润华. 漏芦水分散粒剂杀虫剂:CN,100998340 [P]. 2007-07-18.
- [12] MARGARET LYN. Water Dispersible Formulation for Delivery of Biocontrol Fungi to Reduce Aflatoxin:US,20090060965 [P]. 2009-03-05.
- [13] 吴学民,秦启联,程清泉,等. 一种水分散粒剂剂型昆虫杆状病毒杀虫剂及制备方法:CN,101278680 [P]. 2008-10-08.
- [14] KIRBY. Method and Composition:US,9918785 [P]. 1999-04-22.
- [15] Y·D·坦德特,F·D·J·哈特曼,S·I·J·利克曼斯,等. 农药制剂:CN,1350426 [P]. 2002-05-22.
- [16] 张强,张宗俭,李汉录,等. 一种农药环保剂型专用分散剂及应用:CN,101664029 [P]. 2010-03-10.
- [17] K·A·罗德里格,M·亚历山大. 用于农业应用的分散剂:CN,102404989 [P]. 2012-04-04.
- [18] 邱学青,楼宏铭,庞煌霞,等. 一种高分子量中磺化木质素基农药分散剂及其制备方法:CN,102786697 [P]. 2012-11-21.
- [19] 华乃震. 农药水分散粒剂的开发和进展[J]. 现代农药,2006,5(2):32-37.

(上接第44页)

遮光差异性不显著,但显著高于15℃遮光、15℃光照,极显著高于10℃遮光、10℃光照。因此,在黑暗的条件下温度适宜才能保证川续断种子有较高的发芽势。

表2 不同光照、温度条件下的川续断种子的发芽率和发芽势

温度//℃	遮光		光照	
	发芽势//%	发芽率//%	发芽势//%	发芽率//%
10	0 bB	46 bcBC	0 bB	30.00 eD
15	16.67 bA	30 eD	15.33 bA	40.00 dC
20	40.00 aA	48 bB	40.00 aA	62.67 aA
25	34.67 abA	42 cdC	40.00 aA	44.00 cBC
30	27.33 abA	40 dC	31.33 abA	30.00 fF

2.4.2 果皮对种子萌发的影响。由表3可见,在相同温度和同样果皮处理的条件下,无果皮的川续断种子最先发芽。其中在温度为20℃无果皮的条件下川续断种子发芽最早,5d就开始发芽,但在温度20℃时果皮有无最终的发芽率没有差异,说明果皮对种子的发芽率没有影响。

表3 不同果皮处理条件下的发芽天数和发芽率

温度//℃	开始发芽天数//d		最终发芽率//%	
	有果皮	无果皮	有果皮	无果皮
10	14	8	46	38
15	6	6	48	44
20	9	5	60	60
25	10	6	44	66
30	8	6	40	46

3 小结与讨论

种子大小是影响种子萌发的主要因素之一,较大的种子相对较小的种子具有较快的萌发速率和较大的萌发率。研究表明,种子大小能够影响种子的萌发能力,直接影响幼

苗的形态建成,最终影响整个群落的结构^[10]。川续断的种子有明显四棱,长3.5~4.5mm,宽和厚近等,千粒重约为3.35g,可见其种子较小,说明种子萌发过程中自身可以利用的营养物质非常有限,播种时一旦种子萌发后就应适当施肥或在播种前施足底肥以满足后期成苗的营养需求。

川续断种子吸水性良好,6h后种子吸水率平均可以达到102%。由于果皮的有无对种子的发芽势有影响,而对最终发芽率没有太大的影响,所以果皮对种子的发芽有一定影响但不是主要因素,可能存在某些抑制物质,这有待于以后探索。

不同温度和光照处理条件下川续断发芽率差异性显著,在温度为20℃且有光照的条件下川续断发芽率最高,在温度为20℃遮光的条件下川续断发芽势最好,所以川续断最适宜的萌发温度为20℃,这为以后的扩繁和大量栽培奠定了一定基础。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第七十三卷 第1分册[M]. 北京:科学出版社,1986:45-46.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编·下册[G]. 北京:人民卫生出版社,2000:135-136.
- [3] 宋立人,洪陶,丁续亮,等. 中国中药学大辞典(上)[S]. 北京:人民卫生出版社,2001:2063-2065.
- [4] 杨红兵,詹亚华. 续断研究现状[J]. 中华实用中西医杂志,2005,18(2):298-300.
- [5] 吴春蕾,张志锋,刘圆. 川续断科植物的研究进展[J]. 成都医学院学报,2009,4(1):66-71.
- [6] 方志先. 土家族药物志[M]. 北京:中国医药科技出版社,2006:1064.
- [7] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中国药典(I部)[S]. 北京:人民卫生出版社,2010:309-310.
- [8] 董玉琼. 川续断种质资源评价与质量标准研究[D]. 北京:北京中医药大学,2007.
- [9] 霍仕平,张兴瑞,向振凡,等. 玉米种子萌发阶段的吸水率研究[J]. 玉米科学,2004,12(4):54-56.
- [10] 武高林,杜国祯. 植物种子大小与幼苗生长策略研究进展[J]. 应用生态学报,2008,19(1):191-197.