

[12]发明专利说明书

[21]ZL 专利号 95118355.9

[45]授权公告日 2000年9月27日

[11]授权公告号 CN 1056723C

[22]申请日 1995.11.22 [24]颁证日 2000.8.19

[21]申请号 95118355.9

[73]专利权人 中国石油化工总公司

地址 113001 北京市朝阳区慧新东街甲6号

共同专利权人 中国石油化工总公司抚顺石油化工研究院

[72]发明人 宋锦玉 赵永鹤 王延河 何玉如

[56]参考文献

CN1042640A 1990.6.6 A01N25/14

CN85108159A 1986.5.10 A01N25/18

FR2210346A 1974.8.19 A01N9/00

审查员 毕文倩

[74]专利代理机构 中国石油化工总公司专利代理服务部
代理人 李微

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种蜡基农药增效助剂及其制备和使用方法

[57]摘要

本发明提出了一种延长农药释放时间，减少农药用量的农药增效助剂及其制备和使用方法。由石油蜡、有机酸、酯类化合物、高分子物质、复合乳化剂和水按比例乳化制成的蜡基农药增效助剂，用其与农药混合稀释1000~4000倍喷布或喷洒到植物的枝、茎、叶上，杀虫率比对照(不加增效剂)提高5~10%，延长农药药效释放时间10~20天。

权利要求书

1、一种蜡基农药增效助剂，由石油蜡、有机酸、酯类化合物、高分子物质、复合乳化剂和水组成，其特征在于各组分重量百分含量如下：

石油蜡	10~20%
有机酸	6~12%
酯类化合物	5~10%
高分子物质	4~9%
复合乳化剂	2~8%
水	50~70%

上述的有机酸选自 C₁₄~C₃₀ 的饱和脂肪一元酸、不饱和脂肪一元酸或二者的混合物；上述酯类化合物的熔点低于 80℃且沸点高于 120℃；上述高分子物质选自分子量 3000~5000 的聚乙烯、聚异丁烯、聚乙烯醇和聚醋酸乙烯中的一种或几种；上述复合乳化剂由阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂组成。

2、按照权利要求 1 所述的蜡基农药增效助剂，其特征在于所说的石油蜡是石蜡、地蜡和混晶蜡中的一种或几种。

3、按照权利要求 1 所述的蜡基农药增效助剂，其特征在于所说的酯类化合物是棕榈酸酯、硬脂酸甲酯、硬脂酸乙酯和丙烯酸丁酯中的一种或几种。

4、一种权利要求 1 所述的蜡基农药增效助剂的制备方法，其特征是：在 100~120℃条件下将石油蜡、有机酸、酯类化合物、高分子物质、非离子表面活性剂加热熔化搅拌反应 2~3 小时后加入到含有阴离子表面活性剂的水中搅拌预乳化 2~3 小时，再经过均化器均化或胶体磨研磨处理，静置老化约 10~20 小时。

5、按照权利要求 4 所述的蜡基农药增效助剂的制备方法，其特征在于油相水相机械搅拌下混合预乳化后，再经过均化器均化或胶体磨研磨处理。

6、一种权利要求 1 所述的蜡基农药增效助剂的使用方法，其特征在于将蜡基农药增效助剂与各种农药按比例直接混合均匀后，用水稀释后喷布或喷洒到植物的枝、茎、叶上或根部。

说 明 书

一种蜡基农药增效助剂及其制备和使用方法

农业生产中植物经常遭受到各种虫害的危害，尤其是在棉花种植中每年要遭受2～3次棉铃虫的侵害。为了防止各种虫害、病害的危害，现时期最直接有效的方法是大量使用各种农药来杀虫治病。农药的广泛使用虽然防止了病虫害，保护了庄稼和牧场，可也使各种病虫的抗药性也有所增强，且使人类的生态环境遭到了严重的污染。人类由于食用着含有残毒的蔬菜、水果和粮食，使人们的体质不断下降，滋生各种疾病。

为了使蔬菜、水果和粮食减少残毒量，世界各国都在研究少用或不用农药的方法。美国专利U S 3 7 6 9 4 1 6 公开了一种凝胶状农药制剂。它是由（a）活性有机磷酸酯，（b）与有机磷酸酯可混配的羟基化的聚合物，（c）热缩型树脂所组成的。由于其在初始释放时需要很高浓度的杀生物剂，且不能长久维持足够高浓度的活性组分，没有达到少用或不用农药的目的。日本专利昭48—1500公开了一种将杀虫剂、除草剂之类农药溶解于聚苯乙烯或膨润剂中的方法，该技术由于在雨季农药易流失，虫和杂草仍能再生，不能提高农药药效，增长农药释放时间。英国专利G B 2 1 2 8 4 2 公开了一种用含有农药本身成分的高聚物与各种农药成分联结，并能水解的缓释制剂，由于高聚物必须含有一种与农药活性成分相同的成分，针对的农药范围受到限制，而没有普遍使用意义。

本发明的目的是提出一种用石油蜡乳液与各种农药直接混合使用，通过蜡乳液颗粒为载体将农药的活性组分粘附在植物体上，因而延长农药药效释放时间，提高农药的杀虫效果，具有应用范围广，使用方便，制造简便，且原料来源广泛的蜡基农药增效助剂以及制备和使用方法。

本发明的蜡基农药增效助剂是由石油蜡、有机酸、酯类化合物、高分子物质、复合乳化剂和水组成，各组份的百分含量如下（重量百分比，下同）：

10~20% 石油蜡

6~12% 有机酸

5~10% 酯类化合物

4~9% 高分子物质

2~8% 复合乳化剂

50~70% 水

石油蜡可以是石蜡（熔点 54 或 58℃）、地蜡（滴点 75~80℃）和混晶蜡中的一种或几种。

有机酸是 C₁₄~C₃₀ 的饱和脂肪一元酸或不饱和脂肪一元酸，或者是二者的混合物。如可以是硬脂酸、软脂酸和油酸中的一种或几种。

酯类化合物选择熔点低于 80 ℃且沸点高于 120 ℃的酯类。如可以是棕榈酸酯（熔点 78℃）、硬脂酸甲酯（熔点 60℃）、硬脂酸乙酯（熔点 70℃）和丙烯酸丁酯（熔点-64℃，沸点 145℃）中的一种或几种。

高分子物质可以是分子量 3000~5000 的化合物，如聚乙烯（分子量 3000~4000）、聚异丁烯（分子量 4000~5000）、聚乙烯醇、和聚醋酸乙烯中的一种或几种。

复合乳化剂可以是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂。其中阴离子表面活性剂是三乙醇胺皂或环状胺皂，非离子表面活性剂是烷基聚环氧醚。

蜡基农药增效助剂制备方法是：将 10～23% 的石油蜡，6～12% 的有机酸，5～10% 的酯，4～9% 的高分子物质，2～8% 非离子表面活性剂按顺序加入到搪瓷或不锈钢容器中，加热熔化，升温至 100～120℃ 之间，搅拌反应约 2～3 小时，然后将其加入到含有阴离子表面活性剂，温度 80～95℃ 的水中机械搅拌预乳化 2～3 小时，预乳化容器应为不锈钢或搪瓷材质，再经均化器均化或胶体磨研磨处理后，老化 10～20 小时，即可生产出本发明公开的蜡基农药增效助剂。

蜡基农药增效助剂的使用方法是：将蜡基农药增效助剂与各种农药按三分之二至二分之一比一的比例直接混合均匀后，用水稀释 1000～4000 倍，然后喷布或喷洒到植物的枝、茎、叶上或根部。

本发明公开的蜡基农药增效助剂，采用石油蜡作主要原料制成的乳液，比胶囊剂、塑料（橡胶）结合体、多层带、纤维片、吸附剂、纤维素酯、尿素制剂可溶性金属聚合物等其它助剂使用范围广。乳化液经过均化或研磨技术，使产品颗粒细小均匀，平均粒径小于 1 μm，最大粒径不大于 3 μm，基本呈微乳液态，使产品稳定性好，采用复合乳化剂，产品的抗硬水性好，稀释用水不需去离子处理，静置 2 年不影响使用效果，与水稀释性好，有

利于直接与农药混合使用，产品中含有高分子物质使产品的粘附性好，抗雨水冲刷性强，并且也增长了农药药效释放时间。由于石油蜡来源广泛，因而本产品比其他农药增效助剂价格低廉。

下面通过实例来具体描述本发明。

实施例 1：

1 0 %	熔点 5 4 ℃ 石蜡
4 %	三级硬脂酸
4 %	软脂酸
2 %	一级棕榈酸酯
3 %	硬脂酸乙酯
3 %	丙烯酸丁酯
4 %	聚异丁烯（分子量 4 0 0 0 ~ 5 0 0 0）
2 %	聚乙烯醇（分子量 4 0 0 0 ~ 5 0 0 0）
3 %	聚醋酸乙烯（分子量 4 0 0 0 ~ 5 0 0 0）
1 %	十八烷基脂肪缩氧乙醚
1 %	三乙醇胺
6 3 %	水

按顺序称 1 0 克熔点 5 4 ℃ 石蜡、 4 克三级硬脂酸、 4 克软脂酸、 2 克一级棕榈酸酯、 3 克硬脂酸乙酯、 3 克丙烯酸丁酯、 4 克聚异丁烯、 2 克聚乙烯醇、 3 克聚醋酸乙烯、 1 克十八烷基脂肪缩氧乙醚、 加入到不锈钢或搪瓷容器中加热熔融至 1 2 0 ℃，搅拌反应 2 小时，边搅拌边加入到 6 3 克、 温度为 9 0 ℃、 并含有 1 克三乙醇胺水中， 搅拌预乳化 2 小时，再经均化器

均化 2 小时后，冷却至室温老化 10 ~ 20 小时，即制成 100 克本发明的蜡基农药增效助剂。

实施例 2：

10 %	熔点 58 °C 石蜡
5 %	滴点 75 °C 地蜡
3 %	软脂酸
3 %	三级硬脂酸
4 %	油酸
6 %	硬脂酸甲酯
4 %	棕榈酸酯
1 %	聚乙烯（分子量 4000）
3 %	聚异丁烯（分子量 5000）
2 %	失水山梨醇油酸聚氧乙烯醚
2 %	吗啡啉
57 %	水

按顺序称 10 克熔点 58 °C 石蜡、5 克滴点 75 °C 地蜡、3 克软脂酸、3 克三级硬脂酸、4 克油酸、6 克硬脂酸甲酯、4 克棕榈酸酯、1 克聚乙烯、3 克聚异丁烯、2 克失水山梨醇油酸聚氧乙烯醚、加入到不锈钢或搪瓷容器中加热熔融至 120 °C，搅拌反应 2 小时，边搅拌边加入到 57 克、温度为 90 °C、并含有 2 克吗啡啉的水中，搅拌预乳化 2 小时，再经胶体磨研磨 4 次后，冷却至室温老化 10 ~ 20 小时，即制成 100 克本发明的蜡基农药增效助剂。制备过程不同之处在于

采用胶体磨研磨处理。

实施例 3

1 0 %	熔点 5 6 ℃ 石蜡
8 %	滴点 7 5 ℃ 地蜡
3 %	三级硬脂酸
9 %	油酸
3 %	硬脂酸甲酯
2 %	棕榈酸酯
3 %	聚乙烯 (分子量 4 0 0 0)
3 %	聚异丁烯 (分子量 5 0 0 0)
4 %	失水山梨醇油酸聚氧乙烯醚
2 %	吗啡啉
5 3 %	水

按顺序称 1 0 克熔点 5 6 ℃ 石蜡、 8 克滴点 7 5 ℃ 地蜡、 3 克三级硬脂酸、 9 克油酸、 3 克硬脂酸甲酯、 2 克棕榈酸酯、 3 克聚乙烯、 3 克聚异丁烯、 4 克失水山梨醇油酸聚氧乙烯醚、 加入到不锈钢或搪瓷容器中加热熔融至 1 2 0 ℃， 搅拌反应 2 小时， 边搅拌边加入到 5 3 克、 温度为 9 0 ℃、 并含有 2 克吗啡啉的水中， 搅拌预乳化 2 小时， 再经胶体磨研磨 4 次后， 冷却至室温老化 1 0 ~ 2 0 小时， 即制成 1 0 0 克本发明的蜡基农药增效助剂。 制备过程不同之处在于采用胶体磨研磨处理。

实施例 4

1 3 %	熔点 5 4 ℃ 石蜡
7 %	滴点 7 5 ℃ 地蜡
2 %	软脂酸
4 %	油酸
3 %	硬脂酸乙酯
4 %	丙烯酸丁酯
4 %	聚乙烯醇 (分子量 4 0 0 0)
3 %	聚异丁烯 (分子量 5 0 0 0)
5 . 5 %	失水山梨醇油酸聚氧乙烯醚
2 . 5 %	吗啡啉
5 2 %	水

按顺序称 1 3 克熔点 5 4 ℃ 石蜡、 7 克滴点 7 5 ℃ 地蜡、 2 克软脂酸、 4 克油酸、 3 克硬脂酸乙酯、 4 克丙烯酸丁酯、 4 克聚乙醇烯、 3 克聚异丁烯、 5 . 5 克失水山梨醇油酸聚氧乙烯醚 氧乙醚、 加入到不锈钢或搪瓷容器中加热熔融至 1 2 0 ℃， 搅拌反应 2 小时， 边搅拌边加入到 6 1 克、 温度为 9 0 ℃、 并含有 2.5 克吗啡啉的水中， 搅拌预乳化 2 小时， 再经胶体磨研磨 4 次后， 冷却至室温老化 1 0 ~ 2 0 小时， 即制成 1 0 0 克本发明的蜡基农药增效助剂。

将本发明的蜡基农药增效助剂与农药直接混合后， 稀释 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 倍使用， 既能增加农药的杀虫效果， 也能延

长农药药效释放时间。

下表是按实施例1制备的蜡基农药增效助剂与农药直接混合用于棉花试验的结果：

表1.

调 查 处 项 理 目	处理前基数		药后三天			药后五天			药后七天			处 理 七 天 保 蓄 率 %
	卵 数 (粒)	虫 数 (头)	残 虫 数 (头)	虫 口 减 退 率 (%)	校 正 防 效 (%)	残 虫 数 (头)	虫 口 减 退 率 (%)	校 正 防 效 (%)	残 虫 数 (头)	虫 口 减 退 率 (%)	校 正 防 效 (%)	
50%棉铃宝50毫升/亩 农药增效剂50毫升/亩	205	17	19	84.6	83.6	11	90.1	94.2	9	92.2	96.2	81
50%棉铃宝50毫升/亩	189	10	47	56.4	53.4	64	36.6	62.7	72	28.6	65.1	47
空 白	163	16	101	-6.9	-	161	-70.	-	198	-109.7	-	

注:计算公式

处理前活虫数—处理后活虫数

$$\text{虫口减退率} = \frac{\text{处理前活虫数} - \text{处理后活虫数}}{\text{处理前活虫数}} \times 100\%$$

处理区虫口减退率—对照区虫口减退率

$$\text{校正防效} = \frac{\text{处理区虫口减退率} - \text{对照区虫口减退率}}{1 - \text{对照区虫口减退率}} \times 100\%$$

表 2 是按实施例 2 制备的蜡基农药增效助剂与农药直接混合的用于棉花

试验的结果: 农药及助剂的使用量与表 1 中相同。

表 2

处理	施 药	施药后一天			施药后三天			施药后七天		
		前 虫 口数	活虫 数	减退 率%	防效 %	防效 %	活虫 数	减 退 率%	活虫 数	减退 率%
5% 氯氰菊 酯+实施例 2 助剂	16	4	75.0	45.0	1	93.8	77.3	1	93.8	38
5% 氯氰菊 酯	11	5	54.5	--	3	72.7	--	1	90.0	--

表 3 是实施例 3 制备的农药增效助剂与克螨特混合用于果树试验的结果。

表 3.

处理	喷药前调查		喷药后 10 天			喷药后 20 天			喷药后 30 天		
	叶 片 数	病叶 率	病 叶 数	病 叶 率	比较	病 叶 数	病 叶 率	比较	病 叶 数	病 叶 率	比较
10 倍	1500	2.3	34	2.3	85.2	35	2.3	62.2	35	2.3	51.1
20 倍	1500	2.2	34	2.3	85.2	36	2.4	64.7	37	2.5	55.6
30 倍	1500	2.4	39	2.6	96.3	41	2.7	72.9	46	3.1	68.9
对照	1500	2.3	41	2.7	100	55	3.7	100	67	4.5	100

表中的倍数为实施例 3 助剂的稀释倍数，然后与克螨特混合使用，其喷洒量为正常的用量。