



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03157542.0

[43] 公开日 2004年4月28日

[11] 公开号 CN 1491541A

[22] 申请日 2003.9.24 [21] 申请号 03157542.0

[71] 申请人 河北科技大学

地址 050018 河北省石家庄市裕华东路 186 号

[72] 发明人 郑和堂 尚 青

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 农药水悬纳米胶囊剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种采用乳液聚合法制得的农药水悬纳米胶囊剂。其囊皮为苯乙烯、异氰酸酯、丙烯酸系及甲基丙烯酸系单体共聚物，囊芯为农药有效成分吡虫啉、高效氯氢菊酯、除虫脲，其中农药的含量为 0.2% - 5% (w/w)；囊皮含量为 5% - 30% (w/w)；添加剂含量为 10% - 35% (w/w)；水适量。纳米胶囊为单分散的球形颗粒，数均粒径小于 100 纳米。相对于传统剂型，该产品的显著特点是溶剂水基化、有效成分纳米级高分散化、产品高稳定化和延长产品药效的胶囊化，具备超高效、长效、低毒化、安全、经济、环境友好等特点，可广泛用于防治果树、蔬菜、花卉、棉花、烟草等农作物上的多种害虫，具有重要的应用价值。

ISSN 1008-4274

1、农药水悬纳米胶囊剂，其特征在于，组成按重量比：

农药：	0.2- 5%
混合单体：	5 - 30%
添加剂：	10- 30%
引发剂：	0.05- 1%
去粒子水：	余量

其中，混合单体为乙烯基单体、丙烯酸系单体、甲基丙烯酸系单体及异氰酸酯单体。

添加剂为乳化剂、分散剂、保护胶体。

引发剂为过硫酸盐类、偶氮类或氧化还原体系的引发剂。

胶囊数均粒径小于 100 纳米。

2、按权利要求 1 所述的农药水悬纳米胶囊剂，其特征在于组成中含有助剂，助剂为防腐剂、消泡剂和防冻剂的一种或多种，其含量以重量百分比表示为总成份的 5 ~ 8 %。

3、按权利要求 1 所述的农药水悬纳米胶囊剂，其特征在于：混合单体选用以下物质中的两种或两种以上的物质，它们是：苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲苯二异氰酸酯、4，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、己撑二异氰酸酯等。

4、按权利要求1所述的农药水悬纳米胶囊剂，其特征在于：乳化剂是非离子或阴离子乳化剂，非离子乳化剂选用吐温、斯盘、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚；阴离子乳化剂选用十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙；分散剂为聚甲基丙烯酸盐、低分子量苯乙烯-顺丁烯二酸盐的共聚物；保护胶体为聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、甲基纤维素、羧甲基纤维素、果胶酸盐、明胶、阿拉伯胶、聚环氧乙烷等。

5、按权利要求2所述的农药水悬纳米胶囊剂，其特征在于：防腐剂选用五氯酚钠、邻氯间甲酚或四氯间苯二睛；消泡剂选用聚二甲基硅氧烷类、磷酸三丁酯、多聚丙二醇；防冻剂选用乙二醇、甘油、丙二醇、乙二醇丁醚醋酸酯、尿素、蔗糖。其中的一种或多种。

6、一种农药水悬纳米胶囊的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

- (1) 将引发剂溶解于去离子水中，待用；
- (2) 农药与单体、添加剂混合；
- (3) 将所得的混合物在高速搅拌下分散于水中，形成乳液；
- (4) 将乳液加热至 50~90℃，加入引发剂水溶液，反应 1~16 小时，保温 0.5~3 小时；
- (5) 加入助剂，降温出料。

农药水悬纳米胶囊剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种农药水悬纳米胶囊剂，属于农药、兽药的制剂化技术。

背景技术

农药是阿维菌素经过化学改造后得到的产物，是一种半合成抗生素类杀虫剂农药。对鳞翅目害虫的药效比阿维菌素显著提高且毒性较低，是一种新型的生物农药。农药苯甲酸盐杀虫剂具有超高效、无毒、无公害、双重昆虫致死率高、较少受环境因素影响等特点。同阿阿维菌素其他系列产品相比较，针对农业界棘手的鳞翅目害的撩虫活性提高了1-3个数量级，可在蔬菜、烟草、茶叶等经济作物上使用。每公顷大田用药量2-克左右，对害虫具有很好的防治效果。其广谱、超高效、用量少低残留、不易产生抗药性等特点，决定了其在防治农作物病虫害方面将发挥重要的作用。现有技术中公开的农药的主要剂型为乳油，其作为农药的一个传统剂型，防治效果尚可，但存在以下问题：

1、含有大量的有机溶剂，如甲苯、二甲苯等，导致每年千吨计的有机溶剂排放到自然界中，浪费资源又严重污染环境。

2、使用时需用水稀释成乳液，有效成份属微米级分散，有效成份分散性差、有效利用率低，致使农药用量大，造成农本升高及农药大量残留，严重地影响农产品的品质。

3、有效成份渗透性差，存留在叶面的有效成分因光、空气等环境因素造成大量分解浪费。

4、生物源农药在土壤中的定植性较差，土壤特殊的生态环境往往抑制生物源农药的药效，使生物农药的大面积推广受到一定限制。

与乳油相比，农药的微乳剂较好地解决了水基化及高分散的问题，但不是长效剂型，不能控制释放，更重要的是成本较高，效果并不理想。

发明内容

本发明的目的在于提供一种农药水悬纳米胶囊剂，其具有高分散、超高效、长效、水基、成本低廉等优点，是一种应用效果更好的生物源农药、兽药农药新剂型。

本发明的目的是基于以下构思实现的。依据聚合物粒子形成原理，在乳液聚合反应过程中适当调节单体配比、填加助剂、控制反应条件，即可得到具有不同内部构造、不同形状、不同粒径的聚合物粒子。因此，只要选择好单体及其配比，添加剂，控制反应条件，即可得到纳米胶囊粒子。

具体地本发明的农药水悬纳米胶囊的组成按重量百分比表示如下：

农药：	0.2~5%
混合单体：	5~30%
添加剂：	15~35%
引发剂：	0.05~1%

去离子水 余量

其中，聚合单体为乙烯基单体、丙烯酸系单体、甲基丙烯酸系单体及异氰酸酯单体。

添加剂为乳化剂、分散剂和保护胶体。

引发剂为过硫酸盐、偶氮类或氧化还原体系引发剂。

胶囊数均粒径小于 100 纳米。

乙烯基单体，丙烯酸系单体、甲基丙烯酸系单体及异氰酸酯单体，可选用苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲苯二异氰酸酯、4,4'—二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、己撑二异氰酸酯等。

使用其中两种以上的单体进行聚合反应，形成胶囊的囊皮。

胶囊的囊芯为农药原药。

适合的乳化剂是非离子乳化剂和阴离子乳化剂；非离子乳化剂可选用吐温、斯盘、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚等；阴离子乳化剂可选用十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙等。为控制胶囊数均粒径小于 100 纳米，乳化剂用量不低于 7% ，最好用量为 7%-20% 。

适合的分散剂是聚甲基丙烯酸盐和聚丙烯酸盐、低分子量苯乙烯-顺丁烯二酸盐的共聚物。

适合的保护胶体是许多常用的物质，可优选的是：聚乙烯醇类、

聚丙烯酸钠、甲基纤维素、羧甲基纤维素、果胶酸盐、明胶、阿拉伯胶、聚环氧乙烷等物质。

本发明的农药水悬纳米胶囊剂中还可以含有助剂，助剂为防腐剂、消泡剂和防冻剂中的一种或多种，其含量以重量百分比表示为占总成份的 5-8% 。

适合的防腐剂是聚合物乳液中常用的，如五氯酚钠、邻氯间甲酚、四氯间苯二睛。

适合的消泡剂是可以方便使用的产品，如硅烷衍生物聚二甲基硅氧烷类、磷酸三丁酯、多聚丙二醇等。

适合的防冻剂有乙二醇、甘油、丙二醇、乙二醇丁醚醋酸酯、尿素、蔗糖等。

分散相的颗粒的平均粒径是 50 纳米，不大于 100 纳米。

本发明纳米胶囊剂的水相基本由水及添加剂如乳化剂、分散剂、保护胶体及助剂即防腐剂、消泡剂和防冻剂组成，优选的组分是上面所提到的那些物质。此外水相还可以包含少量的分散相组分。

本发明的纳米胶囊剂组成可以在一定范围内变化。在系统中，分散相的量一般为按重量计的 15-50%，分散相中各物质的浓度如下（按重量计）：

混合单体 5-30%；

农药活性物质农药 0.2-5%；

添加剂一般为 10-35%，优选为 12-25%。

本发明农药水悬纳米胶囊剂的制备方法，包括如下步骤：

- (1) 引发剂溶解于去离子水中，待用；
- (2) 农药与单体、添加剂混合；
- (3) 将所得的混合物在高速搅拌下分散于水中，形成乳液；
- (4) 将乳液加热至 50-90℃，加入引发剂水溶液，反应 1-16 小时，保温 0.5-3 小时；
- (5) 加入助剂，降温出料。

制备乳液，可以选用许多适宜产生强剪切力的装置。

本发明方法通常是在常压下进行的。

本发明的纳米胶囊剂在实际使用时需用水稀释，用常规的方法施用，例如通过喷雾施用。

本发明的纳米胶囊及使用量可在一定的范围内变化，取决于被施用对象，及甲氨基菌素在纳米胶囊中的含量。

本发明与以往的技术相比，所取得的技术进步在于：

- 1、 粒径非常小，表面张力低，故它具有极好的渗透性、润湿性、流平性和流变性，可直接渗入植物的微细毛细孔道中；它的粒子数均粒径小于 100 纳米仅为微胶囊的千分之一或更小，可以使农药高度分散。
- 2、 纳米胶囊剂粒子的稳定依靠囊壁自身的双电层，是一种化学键合力，与微乳剂的分散机理相比，稳定性提高。
- 3、 溶剂为水，污染小，降低了成本。
- 4、 具有控制释放的功能，延长了相同剂量农药的持效期，提高了农药的利用率，减少了用药量，从而降低了农本和农药对

环境的污染。

- 5、抑制了环境因素（如：光、热、雨水、土壤、微生物和其它化学物质）造成的药物分解和流失，提高了药剂本身的稳定性，有利于生态环境。
- 6、降低急性毒性、植物毒性和鱼毒性。

农药水悬纳米胶囊剂全面解决了制剂的水基化、高度分散化、稳定化和长效胶囊化的问题，它的药效高于其它剂型、成本低于其它常用剂型，因此具有重要的推广应用价值。

具体实施方式

本发明通过下列实施例说明。

实施例一：

将 0.1 g 过硫酸铵溶解于 20 g 水中（按 4：1 分成两份），待用；将 0.5 g 农药活性物溶解于 7g 苯乙烯、8g 丙烯酸丁酯、0.2 g 丙烯酸的混合单体中；将 6gOP-40、1g 十二烷基硫酸钠溶于 50g 2%的聚乙烯醇水溶液，放入一帶有搅拌的容器中，在搅拌下，加入溶有农药活性物的混合单体，分散成乳状液，放入反应容器中。加热保持温度在 $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，加入第一份引发剂，反应 6 小时，保温 1 小时，制得种子乳液；滴加 1.5g 苯乙烯、1.5g 丙烯酸丁酯、2g 甲苯二异氰酸酯混合单体及第二份引发剂，滴加 1 小时，保温 2 小时，降温；加入助剂，出料。产物中农药活性物的含量为 0.5%。

实施例二：

将 0.1g 过硫酸钾溶解于 10g 水中（按 4：1 分成两份），1g 丙烯

酰胺溶解于 10g 水中，待用；将 1g 农药活性物溶解于 4g 丙烯酸乙酯 7g 丙烯酸丁酯的混合单体中；将 5g OP-40、4g 十二烷基硫酸钠、4g 聚甲基丙烯酸钠溶于 60g 水，放入一帶有搅拌的容器中，在搅拌下，加入溶有农药活性物的混合单体，分散成乳状液，放入反应容器中。加热保持温度在 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ ，加入第一份引发剂及丙烯酰胺水溶液，反应 6 小时，保温 1 小时，制得种子乳液；滴加 1g 丙烯酸乙酯、1g 丙烯酸丁酯、2g 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯混合单体，滴加 1 小时，保温 2 小时，降温；加入助剂，出料。产物中农药活性物的含量为 0.9%。