

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 33/18

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110221.X

[45]授权公告日 2000年6月21日

[11]授权公告号 CN 1053641C

[22]申请日 1997.3.31 [24]颁证日 2000.4.14

[21]申请号 97110221.X

[30]优先权

[32]1996.3.29 [33]DE [31]19612501.4

[73]专利权人 德古萨-于尔斯股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 海因茨-京特·鲁克斯 卡尔·麦耶尔

阿斯特里德·米勒

罗尔夫·奥尔米勒 安贾·兰姆伯

[56]参考文献

CN92110674 1993.4.14

CN92113807 1993.6.2

CN93118773 1994.6.8

US4332696 1982.6.1

审查员 普兴成

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 甘玲

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 部分疏水性沉淀二氧化硅

[57]摘要

特征为甲醇可湿性在 10—49%，特别是无水 DBP 吸收大于 250g/100g，平均粒径在 1—12 μ m，和/或碳含量在 0.3—1.85%，和/或干燥失重为 2.6—10%，和/或 pH 值为 5.5—10 的部分疏水性沉淀二氧化硅，是通过将定量的斥水剂与沉淀二氧化硅混悬物在短停留时间和低 pH 值下混合，进而过滤固体物质，洗除盐类，干燥，热后处理，研磨而得。部分疏水性沉淀二氧化硅可用于活性物质配方、易水解物质的活性物质配方和消泡剂中。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种部分疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于，其甲醇可湿性为 10—49%且 DBP 吸收大于 250g/100g，平均粒径为 1—12 μ m，碳含量为 0.3-1.85%，干燥失重为 2.6-10%以及 PH 值为 5.5-10。

2、如权利要求 1 的部分疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于，其碳含量为 0.5%—1.5%。

3、如权利要求 1 的部分疏水性沉淀二氧化硅，其特征在于，其干燥失重为 3—6%。

4、制备如权利要求 1 的部分疏水性沉淀二氧化硅的方法，其特征在于，该方法包括：在 PH 值为 3、温度为 25 \pm 5 $^{\circ}$ C 下，将沉淀二氧化硅水混悬物和斥水剂在高剪切力下混合不超过 5 秒钟，其量是使最终产品中含有 85~98%（重量）沉淀二氧化硅和 15~2%（重量）的斥水剂；分离含斥水剂的沉淀二氧化硅，经干燥、并于 300~400 $^{\circ}$ C 下热后处理或回火和研磨后得到部分疏水性二氧化硅。

5、如权利要求 4 的方法，其特征在于，所述的沉淀二氧化硅的 BET 比表面积 150 \pm 50m²/g，起始平均粒径是 15~25nm。

6、如权利要求 4 的方法，其特征在于，所述的沉淀二氧化硅的 BET 比表面积 300 \pm 50m²/g，起始平均粒径是 10~15nm。

7、如权利要求 4 的方法，其特征在于，所使用的斥水剂是粘度为 20~1000mPas 的由二甲基聚硅氧烷组成的硅油。

8、如权利要求 7 的方法，其特征在于，其所述斥水剂的粘度为 50mPas。

9、如权利要求 4 的方法，其特征在于，所使用的斥水剂选自： $R_2R'Si$ ，其中， $R=CH_3O, C_2H_5O-, Cl-$ ， $R' = CH_3-, C_2H_5-$ ；HMDS, D4, D6, D8； $R_3Si-C_nH_{2n+1}$ ，其中， $n=1-18, R=CH_3O, C_2H_5O-, C_3H_7O-, Cl-$ 。

10、如权利要求 9 的方法，其特征在于，所述斥水剂选自下列物质：Si 108、Si 116、聚甲基硅氧烷、聚甲基硅氧烷乳剂、三甲氧基十六烷基硅烷、乙烯基硅烷、氨基丙基硅烷、甲基丙烯基硅烷。

11、如权利要求 1 的部分疏水性沉淀二氧化硅作为活性物质配方中的载体

的应用。

12、如权利要求 11 的部分疏水性沉淀二氧化硅的应用，其是作为易水解活性物质配方中的载体。

13、如权利要求 1 的部分疏水性沉淀二氧化硅在消泡剂中的应用。

说明书

部分疏水性沉淀二氧化硅

本发明涉及部分疏水性沉淀二氧化硅，及其制备方法，作为易水解的活性物质载体的用途和在消泡剂中的应用。

在疏水性液体中的疏水性二氧化硅用于制备消泡剂见于(DE-C 2829906); US-A 4377 493; DE-C 3411 759; US-A 4344 858; Kalman Koczó et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 166, 225-238(1994), WO 95/05880)。

已知的消泡剂由非极性油和疏水颗粒的混合物组成。固体成分一般占 1-20 %。同单独的油或疏水颗粒相比，这些混合物是更有效的消泡剂。消泡剂用于纺织、造纸、油漆、涂料和洗涤剂工业中。

已知的作物保护剂主要是以可湿性粉末的形式来使用，如粉状浓缩物、可分散颗粒或可乳化浓缩物。

已知的可湿性粉末 (WP) 由如下成分组成:

农药活性成分、载体、分散和润湿剂及合适的其他添加剂。这些成分预混合后，再粗磨进而精磨，制成水溶液以喷雾形式使用。

已知的粉状浓缩物只包括活性物质和填料，配方与可湿性粉末的配方类似。但是，精磨一步常常可以省略。

粉状物与矿物填料如陶土、滑石或白云石混合后，作为粉剂 (DP) 应用。

已知的可分散颗粒 (WG) 也是固体配方，包括农药活性物质、载体、分散和湿润剂及合适的其它添加剂。这个混合物先精磨，然后用已知的方法制粒。制成水溶液以喷雾形式使用。

已知的可乳化浓缩物 (EC) 是液体，包含含溶剂的成分。试图以固体配方来替代可乳化浓缩物，以避免使用危害环境的溶剂。

在作物保护剂、害虫控制剂或浓缩牲畜饲料的制剂中使用亲水性沉淀二氧化硅作为载体见于(DE-B 16 19 865)。传统上使用的二氧化硅具有高的油吸收和高的吸收能力。

在制备含有易水解之活性物质的试剂中使用已知的亲水性沉淀二氧化硅，一个

缺点是会降低活性物质的贮存稳定性。特别是对于用作作物保护剂的活性物质，因其对水解的敏感性，而只能以可乳化浓缩物的形式来使用。

已知的疏水性沉淀二氧化硅，如见于 DE 26 28975 C2, DE-C 27 29 244, DE-A 24 35 860, EP-A 492 124, DE-A 25 13 608 中的沉淀二氧化硅，是完全疏水的，由此产生的不利是要在配方中加入大量的湿润剂。

因此需要提供一种，特别是针对易水解活性物质，如作物保护剂或饲料及化学工业中需要确保较长贮存稳定性的活性物质的载体。

使用消泡剂时，已知二氧化硅存在的缺陷是当消泡剂长期贮存后，二氧化硅会沉淀出来。在使用低粘度油和较少固体成分时尤甚。由于已知二氧化硅的沉淀，消泡活性降低。而且，在使用消泡剂前，沉淀的二氧化硅还要再费力的搅起来。为了防止沉淀倾向，还需要在消泡混合物中加入分散剂，如热解二氧化硅及其它一些已知二氧化硅(Degussa Technical Bulletin Pigments No. 42, Page 11)。这必然要改动消泡剂配方，还需做进一步的检验，使得产品更昂贵，增加了添加分散剂这一额外步骤。

例见于 DE 28 29 906 C3 中，消泡活性物质的制备以如下方式进行，以获得较高的分散稳定性，即：在消泡油和乳化剂的混合物中先加入疏水性二氧化硅，然后再加入所需量的亲水性二氧化硅，最后搅拌。

本发明克服了这种缺陷，其中二氧化硅可以一步加入消泡油中，然后混悬起来，从而获得稳定的消泡混悬剂，而无需额外步骤。

本发明的目的是其特征为甲醇可湿性为 10-49%的部分疏水性沉淀二氧化硅，本发明的沉淀二氧化硅可以具有高于 250g/100g(DBP 数)的 DBP-吸收(无水)和 1-12 μ m 的平均粒径。

本发明的部分疏水性沉淀二氧化硅可以含有 0.3-1.85 %，优选 0.5-1.5 % 的碳成分，和/或 PH 值在 5.5-10 %，和/或干燥失重在 2.6-10 %，优选 3-6 %。

特别指出，本发明的部分疏水性沉淀二氧化硅可以具有一个或几个下述理化特性值：

表面积(BET), m ² /g	75-250
填充密度, g/l	70-150
(DIN ISO 787/11)	
干燥失重 2hr/105°C, %	2.6-10.0
(DIN ISO 787/2)	
2hr/105°C 干燥后的红热失重, %	2.5-7.5
(DIN ISO 3262/11)	
PH 值, 5 % (甲醇-水溶液)	5.5-10
(DIN ISO 787/9)	
导电性 (甲醇-水溶液)	< 600
(μS/cm)	
DBP 吸收, 无水, g/100g	> 250
甲醇可湿性, 滴定, %	10-49
平均粒径, 库尔特计数, μm	1-12
碳含量, %	0.3-1.85
SiO ₂ , % (DIN ISO 3262/19)	> 98

二氧化硅可以是在生产后和/或生产中以斥水剂处理的沉淀二氧化硅，以便获得上述特性。

沉淀二氧化硅见于 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 第四版, 21 卷, 458-473 页(1988)。

完全疏水性二氧化硅的生产例见于 DE 44 19 234 A1, DE-C 27 29 244, DE 26 28 975 C2 和 DE-OS 2107 082。DE 26 28 975 C2 和 DE-C 27 29 244 是关于完全疏水性沉淀二氧化硅。其它的两个专利说明书或未审查的德国专利公开是关于完全疏水和部分疏水的热解二氧化硅，它们具有不同的理化特性，但与本发明的沉淀二氧化硅特性不一致。

使用完全疏水性热解二氧化硅粉化农药颗粒见于 DE 29 28 585 A1，使用热解二

氧化硅作为活性物质配方中的添加剂见于 EP 0 111 112 A1 。

本发明的部分疏水性沉淀二氧化硅可以含有为 85-98 重量%的沉淀二氧化硅和 15-2 重量%斥水剂（可以是碳含量为 32.4%的硅油）。为了获得所需的斥水度，依据所给比例，将采用已知方法制备的沉淀二氧化硅混悬物，在短停留时间和低 PH 值下，以较高的剪切力与所需量斥水剂混合，滤过含有斥水剂的沉淀二氧化硅混悬物，洗除盐类，采用已知方法干燥与斥水剂均匀混合的沉淀二氧化硅滤层，再进行热后处理或回火，然后进行机械或冲击研磨（Strahlvermahlung）。

特别指出，可以高剪切力将硅油与用已知方法制备的沉淀二氧化硅混悬物均匀混合，可以加或不加相转移剂（例如湿润剂、乳化剂）。

使用的持续剪切装置可以是 ULtra-Turrax, Kothoff-Mischsirene 或 Rheinlutte 混合器。沉淀二氧化硅混悬物与斥水剂均匀混合，然后用已知的滤过装置分离（例如室滤器，旋转滤器），得到含有斥水剂的固体物质，洗除盐类。这样，斥水剂就完全被沉淀二氧化硅滤层吸附了。获得的滤层不会再被有机硅化物污染，检测 TOC 含量小于 10mg/l 。

用于混合过程的沉淀二氧化硅混悬物和斥水剂以如下理化数据为特征:

沉淀二氧化硅 A (物质数据涉及过滤、洗涤和干燥的沉淀二氧化硅样品, 未加斥水剂):

BET 表面积, 根据 DIN 66131	150 ± 50 [m ² /g]
依据 EM 照片获得的起始平均粒径	15-25 [nm]
105 °C 2hr 干燥失重, 根据 DIN 55921	2.5-4.5 [%]
红热失重 (涉及的物质已经依照 DIN 55921 在 105 °C 干燥 2hr)	3 ± 0.5 [%]
PH 值 (在 5 % 水混悬液中, 根据 DIN 53200)	3.5-6.5
导电性 (在 4 % 水混悬液中)	<1000 [μs]
SO ₃ 含量 (涉及的物质已经依照 DIN 55921 在 105 °C 干燥 2hr)	0.3 [%]
Na ₂ O 含量 (涉及的物质已经依照 DIN 55921 在 105 °C 干燥 2hr)	0.3 [%]

沉淀二氧化硅 B (物质数据涉及过滤、洗涤和干燥的沉淀二氧化硅, 未加斥水剂):

BET 表面积, 根据 DIN 66131	300±50 [m ² /g]
依据 EM 照片获得的起始平均粒径	10-15 [nm]
105°C 2hr 干燥失重, 根据 DIN 55921	2.5-4.5 [%]
红热失重 (涉及的物质已经依照 DIN 55921 在 105°C 干燥 2hr)	3±0.5 [%]
PH 值 (在 5% 水混悬液中, 根据 DIN 53200)	3.5-6.5
导电性 (在 4% 水混悬液中)	<1000 [μs]
SO ₃ 含量 (涉及的物质已经依照 DIN 55921 在 105°C 干燥 2hr)	<0.3 [%]
Na ₂ O 含量 (涉及的物质已经依照 DIN 55921 在 105°C 干燥 2hr)	<0.3 [%]

为了疏水, 有可能使用由二甲基聚硅氧烷组成的硅油作为斥水剂, 其粘度为 20-1000mPas, 优选 50mPas。也可能使用: R₂R' Si (其中 R=CH₃O-, C₂H₅O-, Cl-, R' = CH₃-, C₂H₅-), HMDS(六甲基二硅氮烷), D4(八甲基四硅氧烷), D6, D8, R₃Si-C_nH_{2n+1} (其中 n=1-18, R=CH₃O-, C₂H₅O-, C₃H₇O-, Cl-), 特别是 Si 108(三甲氧基辛基硅烷), Si 116, 聚甲基硅氧烷, 聚甲基硅氧烷乳剂, (三甲氧基十六烷基硅烷), 乙烯基硅烷, 氨基丙基硅烷, 甲基丙基硅烷。

所得与斥水剂均匀混合的沉淀二氧化硅滤饼, 经随后的步骤在已知的干燥设备中进行干燥。用于干燥含有斥水剂滤饼的干燥设备可以是带式干燥器或旋转闪蒸干燥器。为了达到所需的斥水剂含量, 含有斥水剂的干燥产品再进行热后处理。在一个非连续电动加热搅拌容器或一个连续电动加热双螺杆反应器中, 在 300-400°C 优选 350

℃下进行热后处理或回火 30-60 分钟，然后机械或用喷射磨研磨。

将上述理论上可比的制备过程与已知过程相比较，本发明的部分疏水性沉淀二氧化硅的制备尤需如下湿润斥水过程，此过程不能依据现有技术得出。

用高剪切力连续混合器进料，将聚甲基硅氧烷以 0.424kg/h 的物料流速加入物料流速为 160kg/hr 的沉淀二氧化硅水混悬物中，后者是以已知的操作方法制备的，内含固体物质 85g/l，混合过程保持 PH 值为 3，两成分的混合在 25 ± 5 °C 下进行。在操作中，在混合器中的停留时间不能超过 5 秒种。涂盖过程所需的参考进料量依据一个无量纲的参数 - 涂盖系数 B_i ，它表示被混合的两物质中活性物质的相互比例。涂盖系数为 32 是获得本发明的沉淀二氧化硅疏水特性所需的。

以硅油涂盖的沉淀二氧化硅再用已知过程分离，无需随后的后反应时间，洗除电解质，105 °C 干燥，370 °C 回火 1 小时，然后研磨。

已经发现，本发明的二氧化硅可以在混合器中，特别是在低 PH 值和短停留时间条件下制备。

用以量度斥水性的甲醇可湿性测定如下：

1、基本原理

表面以不可水解的有机基团修饰的二氧化硅，通常不能被水湿润。但是，这些疏水性二氧化硅可以被甲醇/水混合物湿润。混合物中的甲醇比例 - 以重量百分数表达 - 是修饰二氧化硅的斥水性量度。甲醇比例越高，物质疏水性越好。

2、装置和试剂

一个 20ml 带有刻度的测定吸量管

一个 250ml 分液漏斗

甲醇 分析纯

3、方法

将 200mg 疏水性二氧化硅和 50ml 水加入 250ml 分液漏斗中，二氧化硅保持在

水面上。将测定吸量管充以甲醇，然后将其头部伸到液相中（避免二氧化硅与纯甲醇直接接触），慢慢放出甲醇，接着，用手旋转振摇分液漏斗，使液体产生涡流运动。续加甲醇直至固体物质被湿润。所需状态：

a) 二氧化硅不再分配于整个液相（已经含有甲醇）表面，可见相对清澈无膜的液体。

b) 在分液漏斗壁有限的表面上形成的二氧化硅膜消失。

c) 振摇过程中，湿润二氧化硅聚集体仍旧黏附于分液漏斗壁上。

4、计算

甲醇可湿性以甲醇/水混合物中的甲醇重量百分数给出，依据下式计算：

$$\text{甲醇可湿性} = \frac{0.79x \times 100}{0.79+50}$$

$$x = \text{甲醇用量(ml)}$$

在此方法中，对于同样的人和同一样品，甲醇用量可以有 2ml 的偏差。

作为沉淀二氧化硅吸水性量度的 DBP 吸收(DBP-数)测定如下：

1、基本原理

邻苯二甲酸二丁酯用 Brabender 塑度表测定。DBP 数是粉末状产品的液体吸收性或吸收能力的量度。吸收能力决定于湿度、测定材料的粒度和初重。

2、装置和试剂

带有绘图仪的 Brabender 塑度表

Multi-Dosimat E 415(50 l), Metrohm 制造

邻苯二甲酸二丁酯

3、方法

将 12.5g 二氧化硅加入 Brabender 塑度表的捏和机中，邻苯二甲酸二丁酯以 4ml/min 的流速注入混合物中，持续混合（捏和机桨叶转速为 125rpm）。混合过程中，能量消耗很少。达到测定点时，混合物几乎无法流动。此情况通过刻度显示的能量消耗增加来监测。当刻度读数为 300 时，DBP 的加入自动停止。

4、计算

DBP 密度为 1.047g/ml。

$$\text{DBP 吸收重量百分数}(\%) = \frac{\text{DBP(ml)} \times 1.047 \times 100}{12.5}$$

DBP 吸收涉及无水干燥物质，当使用的沉淀二氧化硅具有较高湿度时，如果这些沉淀二氧化硅在测定 DBP 数前未经干燥，这个值必须用修正表来修正。同干燥的沉淀二氧化硅测定相比，使用修正表仍可能有明显偏差。

无水邻苯二甲酸二丁酯吸收修正表

（将相应的水含量的修正值加到所得值上）

%水 → ↓	,0	,2	,4	,6	,8
	%邻苯二甲酸二丁酯				
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

DBP- 吸收

初重 12,5 g F = 8,376

ml DBP- 消耗 ↓	→ ,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
	% DBP- 吸收									
15	126	126	127	128	129	130	131	132	132	133
16	134	135	136	137	137	138	139	140	141	142
17	142	143	144	145	146	147	147	148	149	150
18	151	152	152	153	154	155	156	157	157	158
19	159	160	161	162	162	163	164	165	166	167
20	168	168	169	170	171	172	173	173	174	175
21	176	177	178	178	179	180	181	182	183	183
22	184	185	186	187	188	188	189	190	191	192
23	193	193	194	195	196	197	198	199	199	200
24	201	202	203	204	204	205	206	207	208	209
25	209	210	211	212	213	214	214	215	216	217
26	218	219	219	220	221	222	223	224	224	225
27	226	227	228	229	230	230	231	232	233	234
28	235	235	236	237	238	239	240	240	241	242
29	243	244	245	245	246	247	248	249	250	250
30	251	252	253	254	255	255	256	257	258	259
31	260	260	261	262	263	264	265	266	266	267
32	268	269	270	271	271	272	273	274	275	276
33	276	277	278	279	280	281	281	282	283	284
34	285	286	286	287	288	289	290	291	291	292
35	293	294	295	296	297	297	298	299	300	301
36	302	302	303	304	305	306	307	307	308	309
37	310	311	312	312	313	314	315	316	317	317
38	318	319	320	321	322	322	323	324	325	326
39	327	327	328	329	330	331	332	333	333	334
40	335	336	337	338	338	339	340	341	342	343
41	343	344	345	346	347	348	348	349	350	351
42	352	353	353	354	355	356	357	358	358	359
43	360	361	362	363	364	364	365	366	367	368
44	369	369	370	371	372	373	374	374	375	376
45	377	378	379	379	380	381	382	383	384	384

测定粒径（库尔特计数）

应用：用库尔特计数测定二氧化硅粒径（特性颗粒大小曲线），在电解质水溶液中进行（同中素（isotone）II）

测定方法：

烧杯（每号两个）、磁子和吸量管头在 5-6 巴氮气流下吹除灰尘。将烧杯倒置于无尘镜头纸上，磁子和吸量管头放在亦已吹除灰尘的培替氏（Petri）培养皿中。在分析天平上称取 0.100g 待测物质，并转移到烧杯中，加入磁子，先用少量同中素溶液湿润，然后加同中素至 60ml 刻度。混悬液用磁力搅拌器在 3 档（1-10 档）搅拌 1/2 分钟。烧杯悬于超声浴中，超声整 1 分钟。操作中要注意控制超声浴中蒸馏水的浸润深度应精确地接近烧杯的 60ml 刻度。超声后烧杯置于磁力搅拌器上，搅拌下（仍在 3 档）用自动吸量管移取混悬液的样品一份，移取的总量应用于计算。如果所需混悬物越少，吸取的混悬物就应越少。

第二个 100ml 烧杯中加入同中素 II 溶液，置于烧杯平台上，加入毛细管(100 μ m)和搅拌子。搅拌器开至中速。

溶液和装置：

100ml 烧杯

自动吸量管 - Gilson 制造的 Pipetman

塑料吸量管头

磁力搅拌器和磁子（长 3mm）

超声波浴：Bandelin, Sonorex RK 102

分析天平

无尘镜头纸

带有干燥装置和喷嘴的氮气瓶

培替氏培养皿

停表

木纹（Grain）分析纸

同中素 II 溶液

库尔特计数器, TA II 型

本发明的二氧化硅可以用于制备含有易水解活性物质的作物保护剂。操作中, 可以制成可湿性粉末或水可分散颗粒, 以包装于卡纸板中的水可溶箔包的形式来使用。这样便于危险物质的运输, 节约包装, 降低价格。

本发明的二氧化硅尤其适用于生产带有磷酸酯基的活性物质(马拉硫磷、二嗪农, 等)。

其它活性物质的应用形式可以类似地调配。

使用本发明的二氧化硅制备的活性物质配方, 如作物保护剂, 另具一个优点就是具有较长的活性物质贮存稳定性。

50WP 马拉硫磷的贮存和活性物质的稳定性

50WP 马拉硫磷的制备:

先将 Wessalon S 和润湿剂 Ampholak XI0 以 1:1 预混合。28g 部分疏水性沉淀二氧化硅在一个 500 ml Quickfit 搅拌装置中快速流化, Wessalon S 作为参比物质。将 52.1g (96%) 马拉硫磷逐渐滴入, 然后加入 6g 预混合物和 3.0g Empikol LZ/P 分散剂。继而 10.9g 填料(Rollokalk)加入混合, 混合物用 Turbula 混合器均化。

样品在室温下贮存 4 天稳定。然后依据 CIPAC 测定 CIPAC 混悬物的初值和马拉硫磷含量。4 天后, 再根据 WHO 测定马拉硫磷和异马拉硫磷的初值。然后样品在 54 °C 贮存, 分别于 7 天, 14 天, 28 天, 56 天后测定。

依照 CIPAC-12/3/(M) 1 检查混悬物在 54 °C 贮存前后的情况:

该方法是一个以 UV 为光源的波谱分析过程。马拉硫磷与碱在 Na-00-二甲基二巯基磷酸酯中反应/水解, 然后倾入铜/铁溶液中, 产生黄色铜复合物, 在 420nm 下测量。可以推测, 湿润剂对马拉硫磷释放的影响在该方法的实验中是很大的。

依照 WHO/SIF/10.R5 用气相色谱检查在 54 °C 贮存前后的马拉硫磷含量:

本方法基于物质混合物在固定相(柱子)和载气气流之间的物质特异性分配,

这可导致不同的流速和保留时间。本方法中，当马拉硫磷从二氧化硅上解离下来时，在溶剂和二氧化硅间存在一个萃取平衡，这可能适合疏水性二氧化硅。可以推测，湿润剂几乎没有影响。

依照 WHO/SIF/10.R5 用 HPLC 检查在 54 °C 贮存前后的马拉硫磷含量:

为了测定异马拉硫磷含量，称取 0.6g 50WP 马拉硫磷，与 65 % 乙腈水溶液混合 30 分钟，离心过滤后，与参比溶液对照来测定样品。在本方法中，也存在二氧化硅与溶剂的萃取平衡，这可能对疏水性二氧化硅有利。可以推测，湿润剂几乎没有影响。

1:1 马拉硫磷浓缩物的贮存和活性物质稳定性

将活性物质溶液（96 %）与部分疏水性载体以 1:1 混合，检测混合物的贮存稳定性。本方法测得的值主要归与载体的效果。

实施例部分所用的实验如下:

马拉硫磷 1:1 配方

28g 马拉硫磷 30 分钟滴入 28g 载体中，然后搅拌 3 分钟，在 Turbula 混合器中混合 5 分钟。

引人注目的是，同先前配制的 50WP 马拉硫磷（28g 疏水性载体 + 52.1g 马拉硫磷 + 残余配方成分）相比，此混合物明显干燥一些。

依照 CIPAC 12/3(MI)1 用 UV/VIS 检查在 54 °C 贮存前后的马拉硫磷含量:

贮存类似于 50WP 马拉硫磷

依照 WHO/SIF/10.R5 用 GC 检查在 54 °C 贮存前后的马拉硫磷含量:

贮存类似于 50WP 马拉硫磷

表1

沉淀二氧化硅	滴定的甲醇 可湿性 %	pH-	表面积 m ² /g	DBP- 初始 材料 g/100g	吸收	DBP- 吸收 无水 g/100g	碳 %	平均粒径 μm
标准 (Wessalon S)	-	6,3	182	240		272	0,05	8,2
二氧化硅 Nr. 1 (对照)	43	7,5	121	291		297	2,4	7,7
二氧化硅 Nr. 2 (对照)	48	7,8	189	260		282	2,3	5,3
二氧化硅 Nr. 3	20	7,8	209	259		283	1,6	5,3
二氧化硅 Nr. 4	28	7,3	94	233		250	1,0	11,8
标准 (Sipernat D10)	62	9,4	113	n.b.		n.b.	2,9	4,3
二氧化硅 Nr. 5	49	6,9	150	226		257	0,5	7,4
二氧化硅 Nr. 6	49	7,7	160	235		265	0,9	3,5

沉淀二氧化硅	填充密度 g/l	干燥失重 %	红热失重 %	导电性 μS/cm	过筛残留物 %	SiO ₂ %	Na ₂ O %	Fe ₂ O ₃ ppm	作为SiO ₂ 的碱金属 %
标准 (Wessalon S)	107	5,3	4,4	710	0,06	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
二氧化硅 Nr. 1 (对照)	152	0,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
二氧化硅 Nr. 2 (对照)	139	2,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
二氧化硅 Nr. 3	122	3,2	3,8	62	0,02	99,5	0,15	315	0,03
二氧化硅 Nr. 4	125	4,9	2,8	124	0,02	99,1	0,20	347	0,08
标准 (Sipernat D10)	106	2,8	6,2	330	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
二氧化硅 Nr. 5	133	5,0	3,9	390	0,04	98,8	0,68	346	0,8
二氧化硅 Nr. 6	96	4,7	4,3	380	< 0,01	98,8	0,93	334	0,95

n.b. = 未计算

表2

试验结果 (用作载体)
50wp 马拉硫磷的技术应用结果和活性物质检测结果

		标准 (Messalon S)		沉淀二氧化硅 Nr. 1*		沉淀二氧化硅 Nr. 2*		沉淀二氧化硅 Nr. 3	
室温4天后 (初重)	AT (C)	in 8	94,2 ± 0,45	87,9 ± 0,46		91,0 ± 1,30		94,0 ± 0,80	
	ZFE (M2)	in 8	54,3	50,5		52,7		49,8	
	(M)	in 8	49,3 ± 0,65	50,0		48,8		49,0	
54°C 贮存7天后	(I)	in 8	< 0,025 ± 0	< 0,025		< 0,025		< 0,025	
	AT (C)	in 8	85,9 ± 0,90	89,6 ± 1,51		88,3 ± 0,78		92,3 ± 0,56	
	ZFE (M2)	in 8	45,1	41,2		45,4		45,3	
54°C 贮存14天后	(M)	in 8	49,6	47,6		47,0		48,5	
	(I)	in 8	0,65	0,79		0,47		0,56	
	AT (C)	in 8	86,4 ± 0,34	89,2 ± 3,11		87,4 ± 1,70		93,3 ± 0,46	
54°C 贮存28天后	ZFE (M2)	in 8	37,6	45,2		46,3		43,8	
	(M)	in 8	47,0 ± 0,53	48,8		45,1		46,5	
	(I)	in 8	0,97 ± 0,03	1,39		0,93		0,99	
54°C 贮存56天后	AT (C)	in 8	87,4 ± 1,22	81,4 ± 0,78		81,9 ± 2,99		84,2 ± 2,35	
	ZFE (M2)	in 8	40,9	42,6		44,7		44,3	
	(M)	in 8	45,9	47,9		45,7		45,1	
54°C 贮存56天后	(I)	in 8	1,06	1,23		0,98		0,98	
	AT (C)	in 8	90,2 ± 4,53	74,2 ± 3,20		75,5 ± 4,17		77,0 ± 2,25	
	ZFE (M2)	in 8	30,5	34,7		40,0		36,1	
54°C 贮存56天后	(M)	in 8	44,0	46,0		40,7		42,9	
	(I)	in 8	1,94	2,70		1,66		2,16	

* 比较样品

表3

50wp马拉硫磷54℃贮存后的偏差绝对值，单位%（初值 - 测量值）

	标准 (Messalon S)		沉淀二氧化硅 Nr. 1*		沉淀二氧化硅 Nr. 2*		沉淀二氧化硅 Nr. 3	
	AT (C)	in %	87,9 ± 0,46	91,0 ± 1,30	94,0 ± 0,45	52,7	94,0 ± 0,80	49,8
室温4天 后的初值	ZFE (M2)	in %	54,3	48,8				49,0
	(M)	in %	49,3 ± 0,65	50,0				< 0,025
	(I)	in %	< 0,025 ± 0	< 0,025				- 1,7
	AT (C)	in %	- 8,3	+ 1,7				- 7,2
54℃贮存8 天后偏差	ZFE (M2)	in %	- 9,2	- 9,3				- 4,5
	(M)	in %	+ 0,3	- 2,4				- 1,8
	(I)	in %	+ 0,625	+ 0,765				+ 0,535
	AT (C)	in %	- 7,8	+ 1,3				+ 2,3
54℃贮存14 天后偏差	ZFE (M2)	in %	- 16,7	- 5,3				- 6,0
	(M)	in %	- 2,3	- 1,2				- 3,7
	(I)	in %	+ 0,945	+ 1,365				+ 0,965
	AT (C)	in %	- 6,8	- 6,5				- 9,1
54℃贮存28 天后偏差	ZFE (M2)	in %	- 13,4	- 7,9				- 8,0
	(M)	in %	- 3,4	- 2,1				- 3,1
	(I)	in %	+ 1,035	+ 1,205				+ 0,955
	AT (C)	in %	- 4,0	- 13,7				- 15,5
54℃贮存56 天后偏差	ZFE (M2)	in %	- 23,8	- 15,8				- 12,7
	(M)	in %	- 5,3	- 4,0				- 8,1
	(I)	in %	+ 1,915	+ 2,675				+ 1,635
	AT (C)	in %						+ 2,135

*比较样品

表4

1: 1 马拉硫磷浓缩物的活性物质分析检测结果

	标准 (Wessalon S)	沉淀二氧化硅 Nr. 3	沉淀二氧化硅 Nr. 1*	沉淀二氧化硅 Nr. 5	沉淀二氧化硅 Nr. 4
室温1天的初值					
RT					
ZFE (M, GC) in %	48,4 ± 1,33	49,2 ± 0,27	52,3 ± 2,39	46,8 ± 1,28	48,9 ± 0,09
ZFE (M2, UV) in %	44,8	55,4	47,1	46,1	50,7
54°C 7天后					
ZFE (M, GC) in %	46,1 ± 0,98	48,5 ± 0,27	46,8 ± 1,12	46,2 ± 1,11	57,1 ± 0,76
ZFE (M2, UV) in %	40,7	45,6	41,7	41,7	51,2
54°C 14天后					
ZFE (M, GC) in %	43,8 ± 0,81	48,3 ± 0,86	48,1 ± 0,40	46,1 ± 5,68	55,1
ZFE (M2, UV) in %	40,5	42,8	47,6	38,7	47,7
54°C 28天后					
ZFE (M, GC) in %	40,6 ± 2,44	46,7 ± 0,26	46,9 ± 1,25	43,5 ± 0,34	51,3 ± 0,5
ZFE (M2, UV) in %	36,1	45,4	41,1	35,2	38,9
54°C 56天后					
ZFE (M, GC) in %	34,3 ± 1,60	44,9 ± 0,45	44,3 ± 0,32	39,7 ± 1,17	-
ZFE (M2, UV) in %	34,5	41,9	43,9	33,3	-

* 比较样品

- ZFE (M, GC) = 依据WHO用GC测定的马拉硫磷含量
- ZFE (M2, UV) = 依据CIPAC用UV/VIS测定的马拉硫磷含量
- AT (C) = CIPAC混总粉末
- ZFE (M) = 依据WHO用GC测定的马拉硫磷含量
- ZFE (M2) = 依据CIPAC用UV/VIS测定的马拉硫磷含量
- (M) = 依据WHO用GC测定的马拉硫磷含量
- (I) = 依据CIPAC用UV/VIS测定的异马拉硫磷含量

在评价 Fisher 混悬粉末的结果及 50WP 马拉硫磷中的马拉硫磷和异马拉硫磷含量结果时，应当把诸如湿润剂对测定准确性的影响考虑进去。

依照 CIPAC 用 UV/VIS 检测马拉硫磷含量的方法误差在 $\pm 5\%$ 马拉硫磷。同一样品 14 天后重复测定的标准偏差为 0.7%。

依照 WHO 测定马拉硫磷含量的标准偏差在 0.1-0.7%。在整个测定中，两次重复测定的异马拉硫磷含量的标准偏差为 0-0.03%。

活性物质稳定性的结果显示在图 1-5 中。

实验显示，使用本发明的部分疏水性沉淀二氧化硅可以提高活性物质稳定性，同已知的完全疏水性沉淀二氧化硅相比，还可节省作物保护配方中的湿润和分散剂。

消泡分散剂的制备

为了制备 5% 消泡分散剂，将 57g 相应的油，如 Shell Risella G 118（现在是 Shell Risella G 18），粘度为 40cSt.，置于 250ml 烧杯中，加入 3g 本发明的二氧化硅或 Sipernat D10，并仔细地搅拌在一起。用 Ultra Turrax T50 在 10000rpm 下 05 分钟使之分散。

消泡分散剂的稳定性检测

为此，将仍热的分散剂装入 100ml 圆筒中，室温静置，在规定时间间隔内记录可能的分层情况（以清油的毫升数计值）。

实验结果（用于消泡剂）

消泡分散剂	1 个月	3 个月
	清油相[ml]%	
KS6 M	0	0
KS6 S	0	0
D10 M	60	60
D10 S	27	50

KS6 M = 二氧化硅 No. 6 在矿物油中

KS6 S = 二氧化硅 No. 6 在硅油中

D10 M = Sipernat D10 在矿物油中

D10 S = Sipernat D10 在硅油中

图 6 和 7

图 6 和 7 显示，本发明的沉淀二氧化硅与矿物油和硅油作用，在 3 个月后仍无相分离现象，而已知的 Sipernat D10 在两种情况下仅一个月后就出现了相当的相分层。

使用乳胶的消泡实验

称取 160g 乳胶置于一个不锈钢烧杯中，加入 0.3g 消泡剂，然后用 Hamilton-Beach-Scovill 混合器在 L 档（低搅拌速度：约 4000rpm）发泡 3 分钟。用一个不锈钢量筒，通过示差称重，测定 100ml 发泡物的重量。较高的乳胶重量（近 100g）表明相应的样品具有较好的消泡能力。至少单独测定两次取平均值。Hamilton-Beach-Scovill 混合器是一个乳品振荡混合器，通常家用，它设有三档（L、M 和 H），L 档表示近 4000rpm。使用一个桨叶搅拌器以可动“桨”将待搅拌物质搅起。

实验结果（用于消泡剂）

批	乳胶重量 g/100ml
	平均值/标准偏差
1. KS6 M	71 / 0.5
2. KS6 S	89 / 0.3
3. D10 M	78 / 0.2
4. D10 S	90 / 0.3
空白	53 / 0.9

KS6 M = 二氧化硅 No. 6 在矿物油中

KS6 S = 二氧化硅 No. 6 在硅油中

D10 M = Sipernat D10 在矿物油中

D10 S = Sipernat D10 在硅油中

完成乳胶实验后计算泡含量百分数的公式:

$$\frac{100\text{g} - \text{加入消泡剂后所称乳胶的重量}[\text{g}]^{*1}}{100\text{g} - \text{所称空白值}^{*2}[\text{g}]} \times 100$$

*1: 向乳胶分散物中加入相应消泡剂并搅拌 3 分钟后差示称重

*2: 未加消泡剂搅拌乳胶分散物 3 分钟后差示称重

图 8

图 8 显示, 在矿物油中, 本发明的沉淀二氧化硅比 Sipernat D10 的消泡效果略低, 此结果在随后的技术应用实验中没有出现, 而稳定性比 Sipernat D10 好得多。在硅油中, 本发明的沉淀二氧化硅与 Sipernat D10 的消泡效果一致。

所进行的调查表明, 使用本发明的部分疏水性沉淀二氧化硅能改善消泡分散剂的稳定性, 而消泡效果与已知的完全疏水性沉淀二氧化硅相若。本发明基于德国优先申请 196 12 501.4, 在此仅列为参考。

图1

在部分疏水性载体上的50wp马拉硫磷54℃贮存后以GC (WHO) 测定的活性物质稳定性
 马拉硫磷含量 (%)

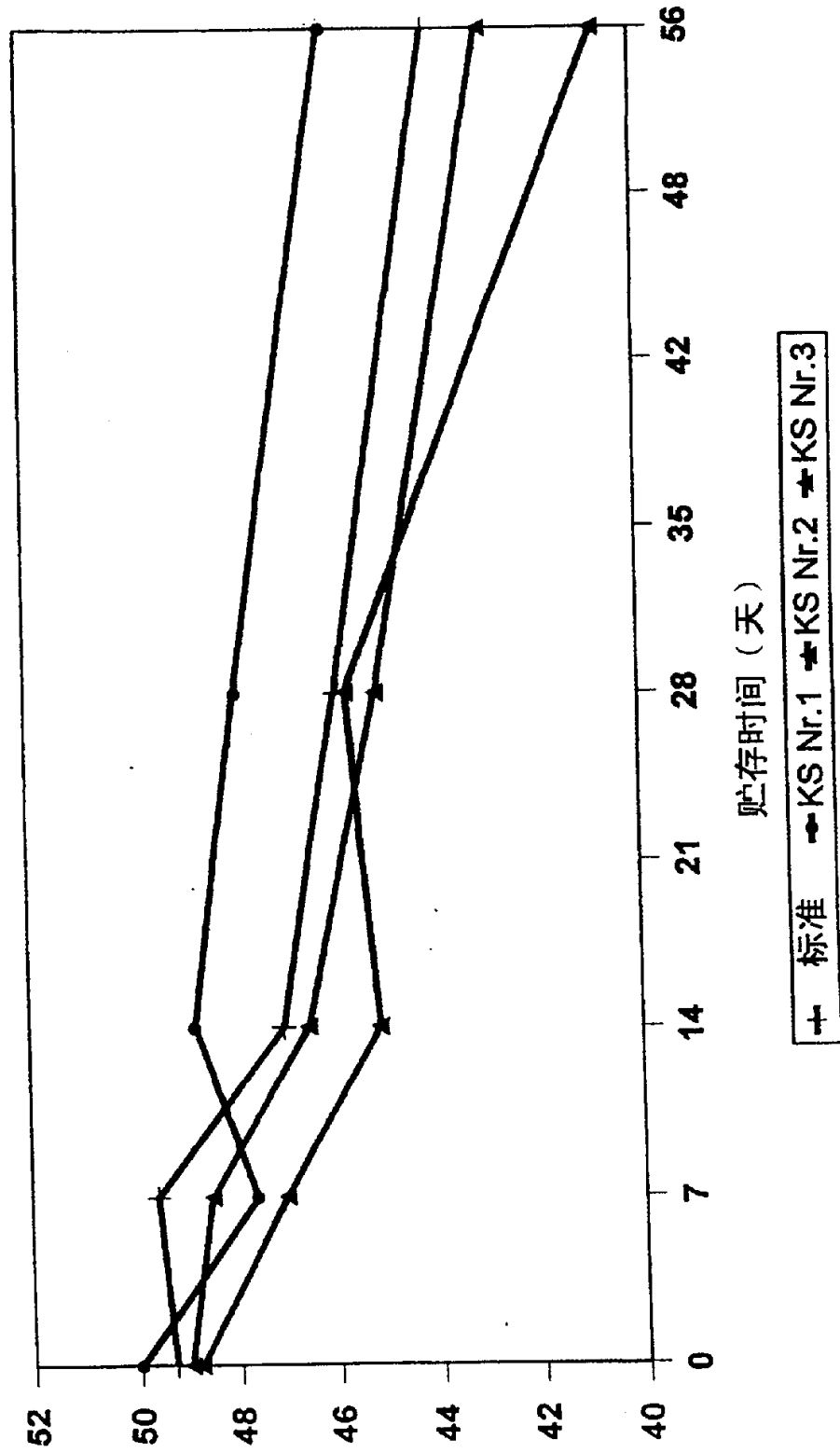


图2

在部分疏水性载体上的50wp马拉硫磷54℃贮存后以UV/VIS (CIPAC) 测定的活性物质稳定性
马拉硫磷含量 (%)

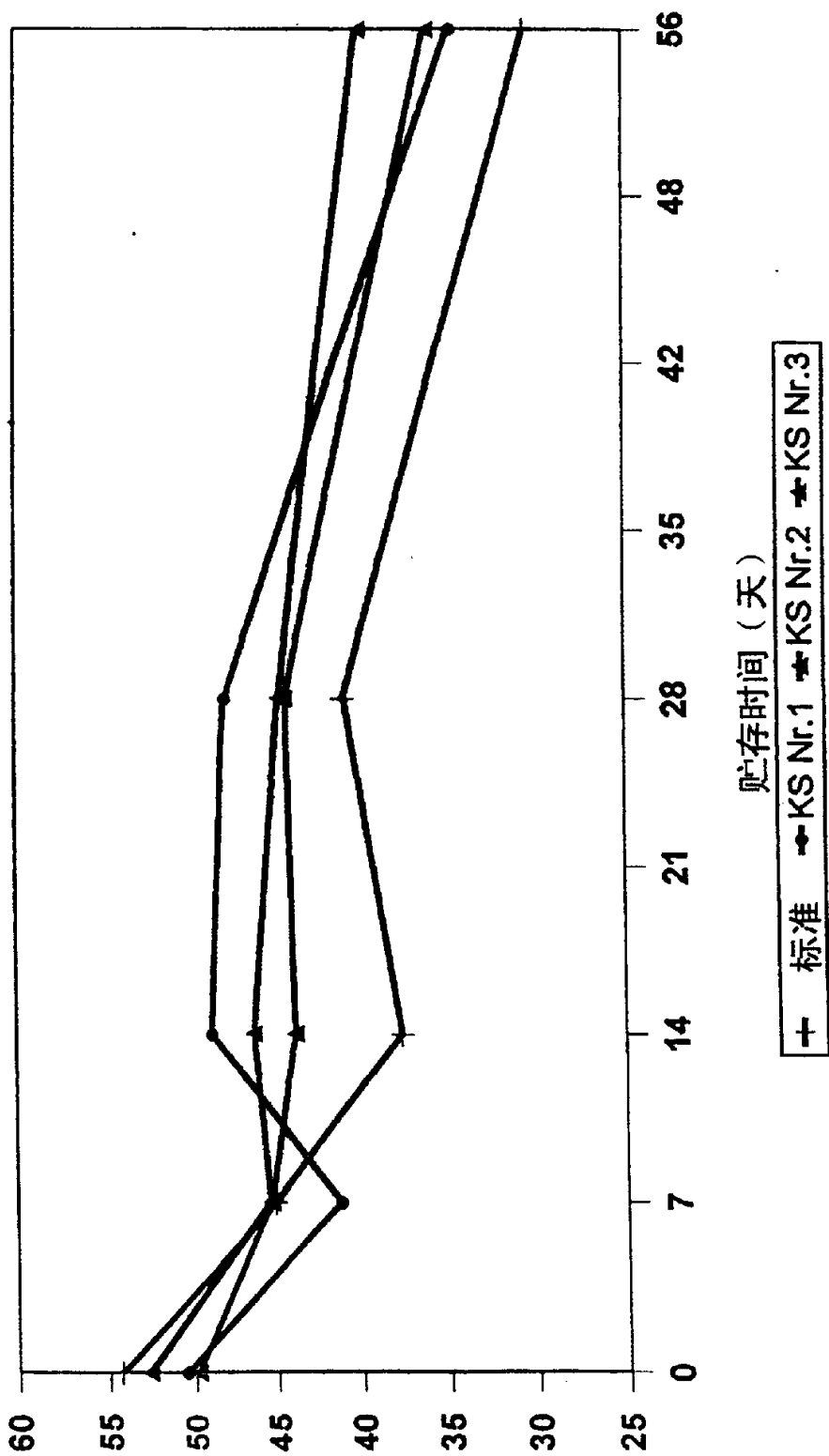
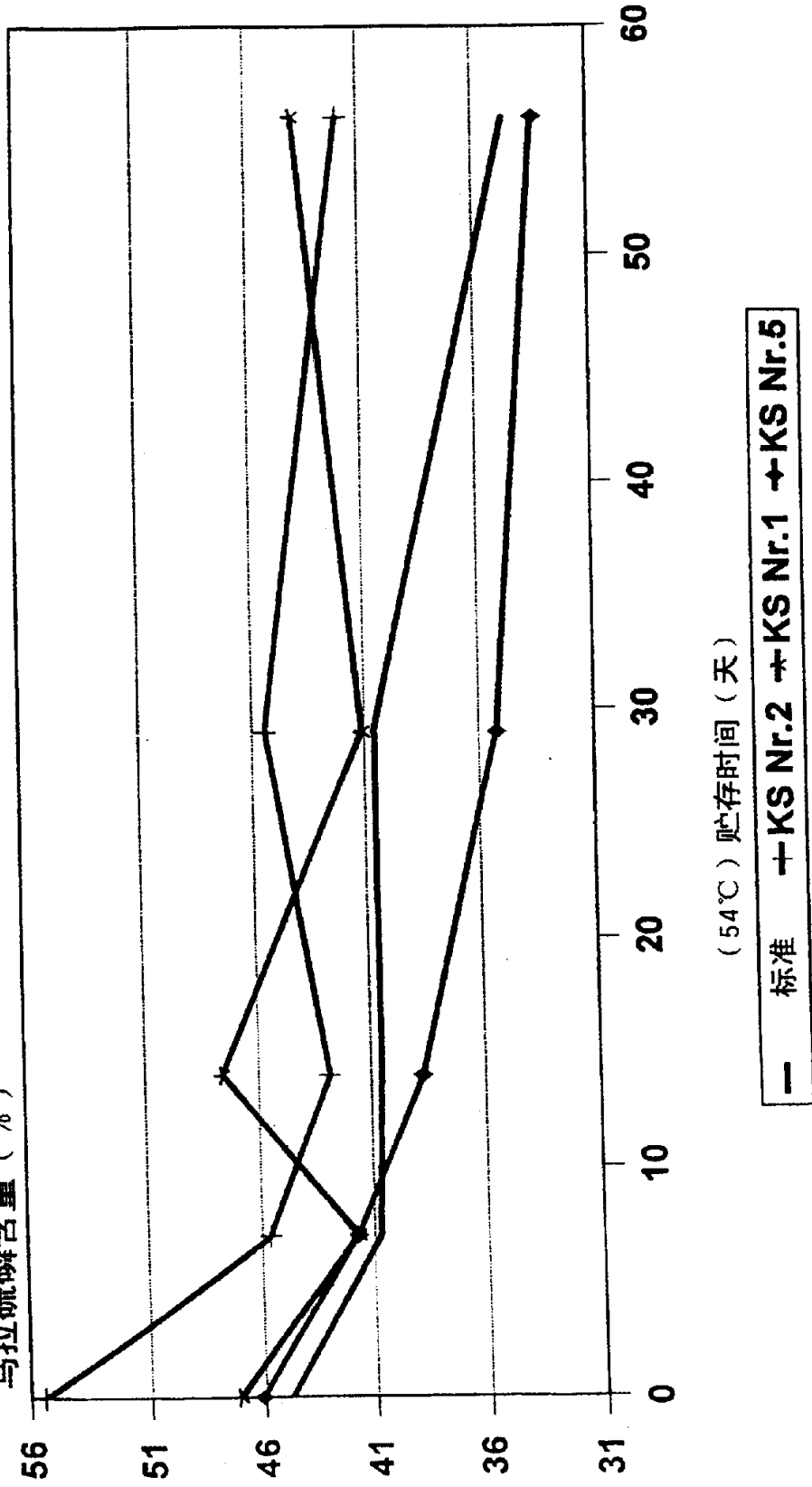


图3

在部分疏水性载体上的1: 1马拉硫磷中活性物质降解

参照CIPAC以UV/VIS分析

马拉硫磷含量 (%)



(54°C) 贮存时间 (天)

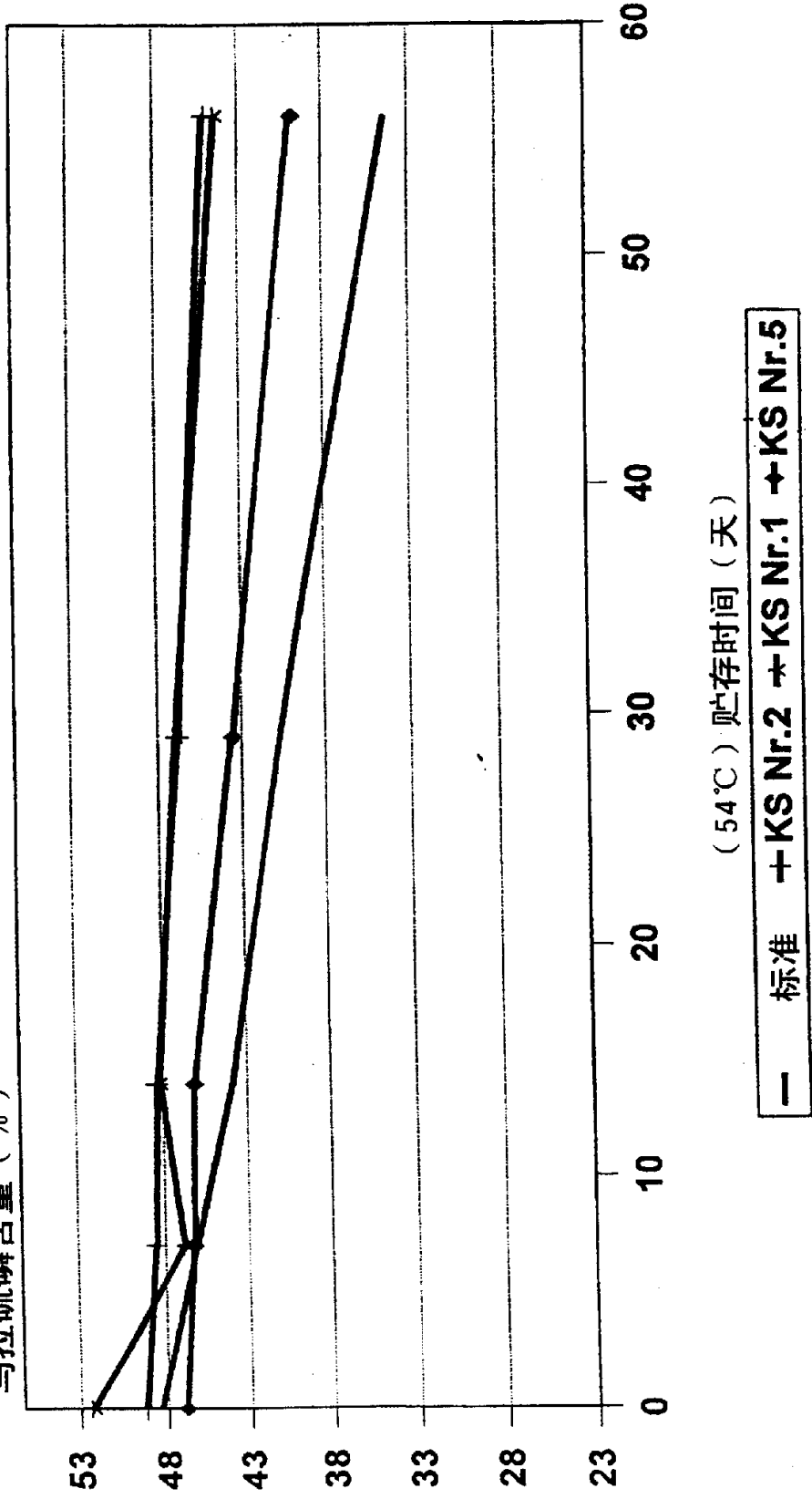
— 标准 + KS Nr.2 * KS Nr.1 + KS Nr.5

图4

在部分疏水性载体上的1: 1马拉硫磷中活性物质降解

参照HWO用GC分析

马拉硫磷含量 (%)



(54°C) 贮存时间 (天)

— 标准 + KS Nr.2 + KS Nr.5

图5

在部分疏水性载体上的1:1马拉硫磷中活性物质降解
参照100标化实测值
参照100标化的马拉硫磷值

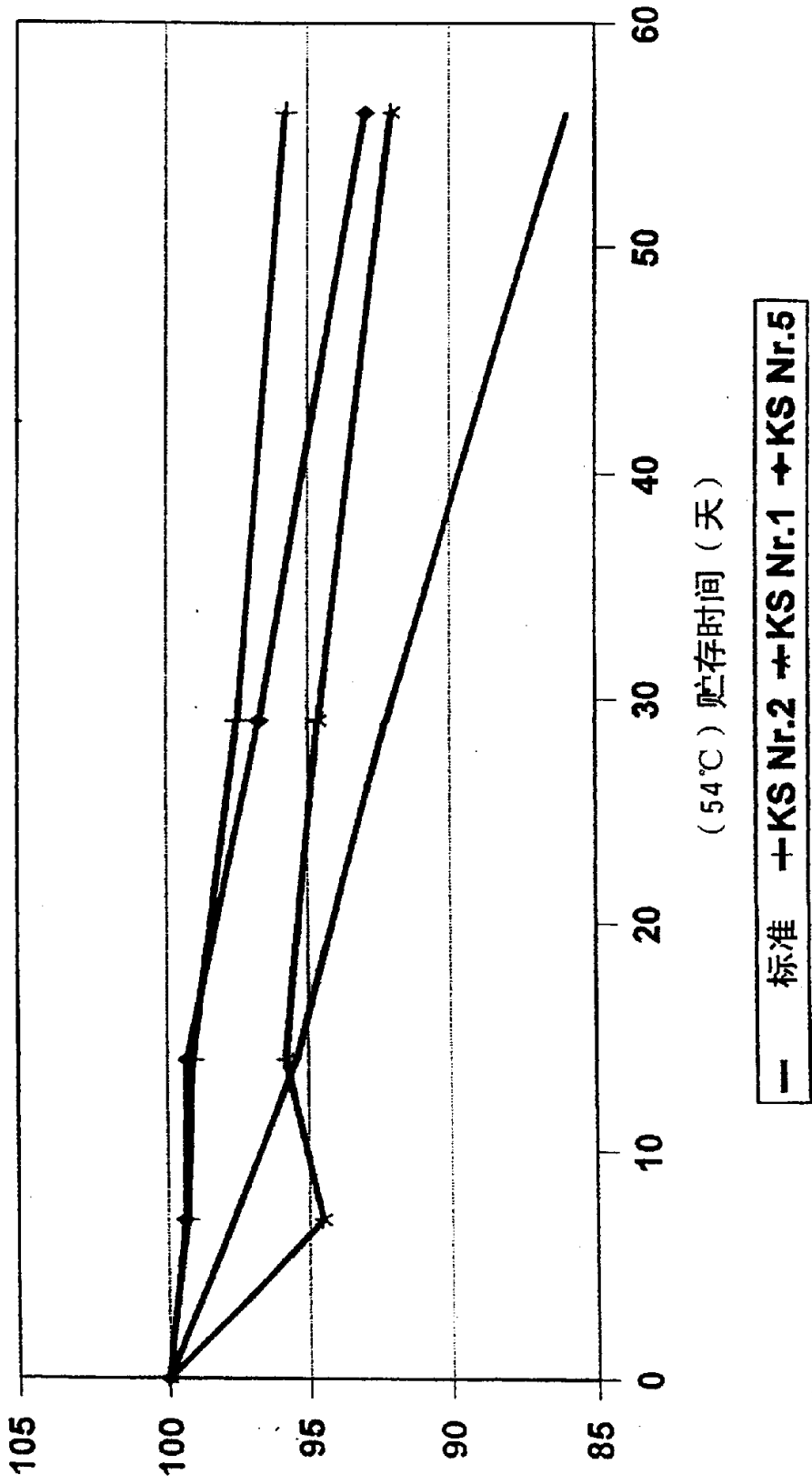


图6

稳定性实验：1个月内
5%二氧化硅No. 6 (KS6) 和5% Sipernat D10
在矿物油 (M) 和硅油中

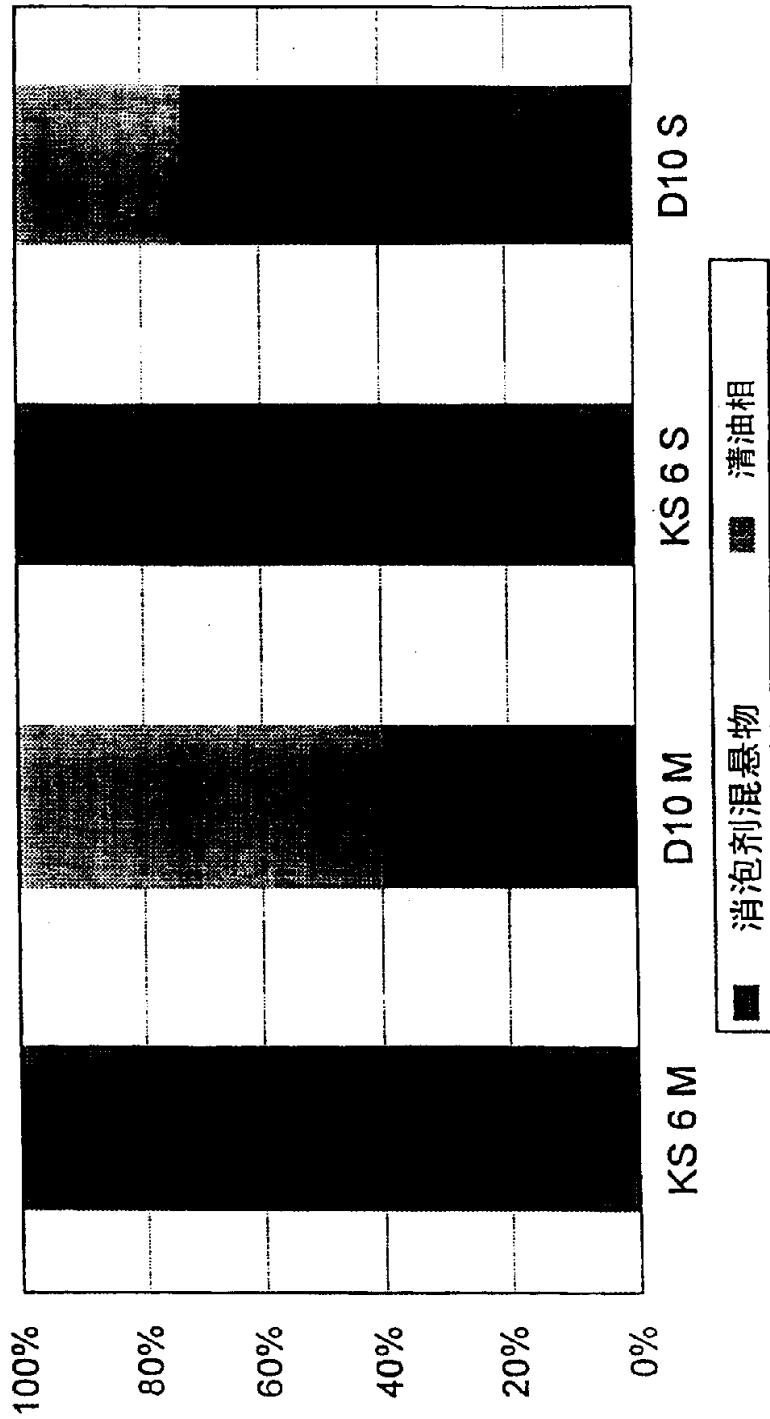


图7

稳定性实验: 3个月内
5% 二氧化硅No. 6 (KS6) 和5% Sipernat D10
在矿物油 (M) 和硅油中

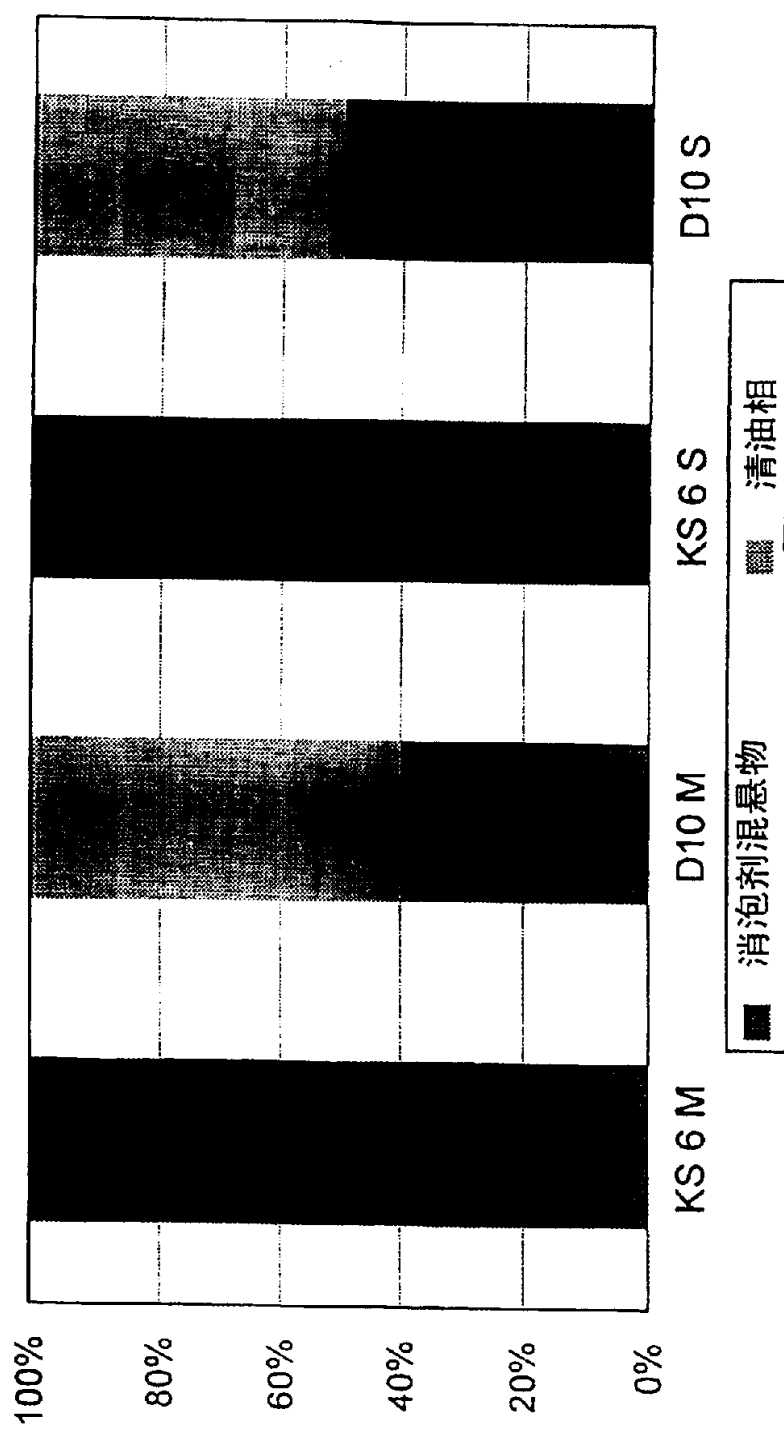
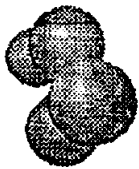


图8

乳胶实验
消泡效果

5% 二氧化硅 No. 6 (KS6) 和 5% Sipernat D10
在矿物油 (M) 和硅油中

