



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102578081 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210000665. 3

A01P 3/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 04

(71) 申请人 广西田园生化股份有限公司

地址 530007 广西壮族自治区南宁市科园大道创新路西段 1 号

申请人 广西大学

(72) 发明人 黄子伦 李现玲 马林 陈利标

付丽华 李卫国

(51) Int. Cl.

A01N 25/12 (2006. 01)

A01N 25/08 (2006. 01)

A01N 57/14 (2006. 01)

A01N 57/16 (2006. 01)

A01P 7/04 (2006. 01)

A01P 5/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

有机膨润土农药缓释颗粒剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种可用于防治农作物病虫害的缓释颗粒剂及其制备方法。该农药缓释颗粒剂由膨润土、有机改性剂、农药活性成份、惰性填料和粘合剂组成,并通过以下方法制备:(1)以膨润土为基础材料,采用有机改性剂对其进行改性制备有机膨润土;(2)有机膨润土负载农药活性成份制备载药有机膨润土;(3)载药有机膨润土与惰性填料、粘合剂按比例混合、造粒,制得缓释颗粒剂。本发明的缓释颗粒剂制备方法不仅克服了天然膨润土农药负载率低的缺点,并且可以通过调节改性剂化学结构和改性剂用量实现农药的控制释放,使其与病虫害的发生规律相吻合,达到安全、合理、经济、有效地使用农药的目的。

1. 一种有机膨润土农药缓释颗粒剂,其特征在于所述缓释颗粒剂按重量份由如下组分组成:

膨润土	1
有机改性剂	0.04-1
农药活性成份	0.2-2
惰性填料	0-50
粘合剂	0-5

2. 权利要求 1 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂,其特征在于所述有机改性剂为有机季铵盐,其化学结构式为 $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 独立地为烷基、芳基、带取代基的烷基或带取代基的芳基, X 为 F、Cl、Br 或 I。

3. 权利要求 1 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂,其特征在于所述的农药活性成份为防治农作物病虫害的杀虫、杀菌剂中的一种或多种,优选杀虫剂为可以用于杀灭地下害虫、线虫或可以供作物内吸传导的杀虫剂;优选杀菌剂为可以杀灭土传病害或可被作物内吸传导的杀菌剂。

4. 权利要求 3 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂,其特征在于所述杀虫剂优选为二嗪磷、毒死蜱、辛硫磷、氟虫腈、杀虫单、杀虫双、丁硫克百威、丙硫克百威、杀螟丹、氯虫苯甲酰胺、氟虫双酰胺、吡虫啉、噻虫嗪、吡蚜酮、烯啶虫胺、阿维菌素、噻唑磷中的一种或几种;所述杀菌剂优选为三唑类如粉唑醇、戊唑醇、苯醚甲环唑,甲氧基丙烯酸酯类如嘧菌酯、醚菌酯、吡唑醚菌酯,酰胺类如稻瘟酰胺、氟酰胺、烯酰吗啉,其它如甲基硫菌灵、毒氟磷、氨基寡糖素、敌克松、噁霉灵中的一种或几种。

5. 权利要求 1 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂,其特征在于所述的惰性填料是轻钙粉、重钙粉、滑石粉、高岭土、粘土粉、凹凸棒土等化学惰性粉状填料中的一种或多种。

6. 权利要求 1 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂,其特征在于所述的粘合剂是无机粘合剂如硅酸钠,高分子粘合剂如淀粉、聚乙烯醇、动物胶、羧甲基纤维素等一种或多种。

7. 权利要求 1 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

- (1) 有机膨润土的制备;
- (2) 载药有机膨润土的制备;
- (3) 缓释颗粒剂的制备。

8. 权利要求 7 述的有机膨润土农药缓释颗粒剂的制备方法,其特征在于:

所述有机膨润土的制备是将 1 份膨润土加入 10-50 份的水中搅拌制成悬浮液,加入 0.04-1 份有机改性剂,改性剂摩尔数相当于膨润土可交换阳离子总量的 0.5-1.5 倍, 10-80℃ 下搅拌反应 1-12 小时,过滤,水洗,然后加入 5-50 份水,常温下搅拌制成有机膨润土悬浮液;

所述载药有机膨润土的制备是将 0.2-2 份农药活性成份溶解于 0-10 份分散介质中,常温搅拌下加入到上述有机膨润土悬浮液中,继续搅拌 1-12 小时,过滤,水洗,得到载药有机膨润土;

所述缓释颗粒剂的制备是将上述载药有机膨润土加入 0-50 份惰性填料、0-5 份粘合剂和适量水,经捏合、造粒、干燥、筛分得到有机膨润土缓释颗粒剂。

9. 权利要求 8 所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂的制备方法,其特征在于所述的载药有机膨润土的制备步骤使用的分散介质为能与水混溶的有机溶剂,包括甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、乙腈、二甲基亚砷、N, N- 二甲基酰胺。

有机膨润土农药缓释颗粒剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于农业农药制剂领域,涉及杀虫杀菌缓释颗粒剂及其制备方法,具体涉及一种以有机膨润土为载体和缓释材料的杀虫杀菌缓释颗粒剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 环境意识、资源保护、使用成本以及自身安全促使人们去研制高效、低毒、低残留的农药新品种和改善农药施用效果、减少危害的使用新技术。由于环境保护意识的增强对农药的毒性、安全性的规定更加严格,要成功合成一种高效低毒的新农药极其困难,因而着眼于老品种的加工剂型、物理性能和使用方法的改良,最大限度地发挥老品种的作用,就显得格外重要。控制农药按有效剂量,在必要的时间到达需要场所的控释缓释技术因此而成为化学农药新剂型研究的一个重要方向。

[0003] 农药缓释剂分为物理型缓释剂和化学型缓释剂,由于化学型缓释剂的成功与否受到合成和降解以及经济成本的限制,因而其中有发展前途的品种为数不多,目前已商品化的农药缓释剂以物理型居多,主要分为微胶囊、包结化合物、多层制品、空心纤维、吸附体、发泡体、固融体、分散体、复合物等。但是,目前的农药缓释剂主要利用高分子材料与农药的相互作用达到缓释目的,其较高的成本难以与廉价的常规剂型竞争,限制了缓释剂在农业生产上的应用。吸附性制品将药剂吸附于载体中,然后涂以控制性外膜制成,这种缓释剂加工工艺简单、成本低廉,载体的吸附性能不高是限制这一类缓释剂应用的主要因素。文献“空心多孔纳米载体负载药物的药量分布研究”,高校化学工程学报,2007,21,832(以下简称文献1)和专利CN 101194624B 分别提出利用合成的空心多孔纳米 SiO_2 和类水滑石纳米材料作为载体制备吡虫啉缓释剂的方法,但是存在成本高和缓释性能不足的缺陷。因此,开发成本低廉且具有较好释放速度调节能力的缓释材料是当前农药缓释剂型研究的重要技术。

[0004] 膨润土是一种重要的粘土矿物,主要由含水的层状铝硅酸盐构成,其层间域构成了一个具有巨大内表面积的空间,其理论内表面积达到 $600\text{--}800\text{m}^2/\text{g}$,同时,膨润土具有较强的离子交换能力,其阳离子交换容量(CEC)为 $50\text{--}150\text{mmol}/100\text{g}$,对各种气体、液体和有机物质均有一定的吸附能力,可以开发成优良的吸附剂。膨润土价廉易得、与环境相容性好,是农药工业上重要的吸附性载体,由于其具有良好的吸湿膨胀、分散、悬浮和粘结性能,长久以来被广泛用作液体制剂的助悬剂和固体制剂的粘合剂,论文《四种有机改性膨润土在农药悬浮剂中的应用初探》(朱炳煜,山东农业大学硕士论文,2009)探索了季铵盐改性有机膨润土在常规剂型水悬剂和油悬剂中作为助悬剂的应用可能。随着人们对膨润土结构性能研究的深入和改性技术的发展,其在农药控释缓释技术方面已有一定的应用。

[0005] 目前,膨润土农药缓释剂的应用主要集中在除草剂方面。文献“Sulfometuron incorporation in cationic micelles adsorbed on montmorillonite”, J. Agric. Food Chem., 2002, 50, 2856. (以下简称文献2)、“Slow-release formulations of sulfometuron incorporated in micelles adsorbed on montmorillonite”, J. Agric. Food Chem., 2002,

50,2864. (以下简称文献3)、“Sulfosulfuron incorporated in micelles adsorbed on montmorillonite for slow release formulations”, J.Agric.Food Chem.,2003,51,2253. (以下简称文献4)、“Sulfentrazone adsorbed on micelle-montmorillonite complex for slow release in soil”, J.Agric.Food Chem.,2003,51,3410. (以下简称文献5)、“Mepiquat-acetochlor formulations:sorption and leaching”, Appl.Clay Sci.,2001,18,299. (以下简称文献6)、“Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching”, Appl.Clay Sci.,2001,18,265. (以下简称文献7)、“Preparation of Berberine-montmorillonite-metolachlor formulations form hydrophobic/hydrophilic mixtures”,Appl.Clay Sci.,2008,41,47. (以下简称文献8)、“Interactions of pendimethalin with organo-montmorillonite complexes”, Appl.Clay Sci.,2005,28,67. (以下简称文献9) 和 “Use of modified montmorillonite to reduce herbicide leaching in sports turf surfaces:laboratory and field experiments”, Appl.Clay Sci.,2008,42,284. (以下简称文献10) 的研究表明膨润土延缓了甲嘧磺隆、磺酰磺隆、甲磺草胺、乙草胺、异丙甲草胺、绿草隆、西玛津在溶液和土壤中的释放速度,并显著降低除草剂在土壤中的渗移,从而减少了农药的用量和对水源的污染,有利于环境保护。专利 JP2004026705A 公开了一种应用烷基季铵盐对蒙脱土进行改性,制备西草净缓释颗粒剂的方法。但是,应用膨润土或改性膨润土制备缓释杀虫剂和缓释杀菌剂少有报道。

[0006] 膨润土的吸附性是其缓释应用的基础,但是由于层间可交换阳离子的水解,天然膨润土表现出很强的亲水性,导致其吸附有机物的能力较差,大大限制了膨润土在缓释制剂上的应用,目前在农药缓释制剂中更多地作为其他高分子缓释材料的调节剂。专利 KR20050010722A 和 KR20050020157A 把杀虫剂通过热处理分散于可生物降解树脂中形成均一体缓释剂,在其中掺入膨润土等矿物材料调节农药释放速度。专利 US2003045429A1 以膨润土、高岭土等矿物材料制备了氟啶酮丸剂、片剂和颗粒剂,膨润土在作为填充剂的同时起到一定的缓释作用。专利 JP2000063205A 则把农药与膨润土混合后制备颗粒剂,通过在颗粒剂表面应用聚乙烯醇薄膜控制颗粒剂的崩解实现农药的缓释。专利 CN101288398A 和 CN1810732A 分别公开了应用膨润土、粉煤灰、聚乙烯醇和腐植酸制备霜疫净缓释剂和应用丙烯酸、丙烯酰胺、玉米粉、膨润土和碳酸镁通过接枝共聚的方法制备缓释/控释剂的方法。在上述这些专利中膨润土主要起到填充剂、分散剂和吸湿剂的作用,并在一定程度上起到增强缓释性能的作用。专利 CN101278671A 公开了一种利用羧甲基纤维素和膨润土制备的除草剂复合凝胶制剂,但是在该专利申请中膨润土并没有起主要的缓释作用,而是作为羧甲基纤维素凝胶的缓释增强剂。

[0007] 提高载药率和控制药物释放速度是开发以膨润土为缓释材料的农药缓释剂的关键。文献3~5以十六烷基三甲基季铵盐和十八烷基三甲基季铵盐对膨润土进行改性,大大提高了甲嘧磺隆、磺酰磺隆和甲磺草胺的负载率,但是,该研究主要利用了阴离子型农药甲嘧磺隆、磺酰磺隆和甲磺草胺与阳离子季铵盐的静电作用提高药物负载率,难以推广到中性农药的负载。文献6、文献8和文献9把缩节胺、野燕枯、黄连素等常规条件下带正电荷的农药分子预先结合到膨润土,提高了对乙草胺、异丙甲草胺、绿草隆的吸附量。但是,使用这种方法改性膨润土具有改性剂成本较高、种类少、通用性不强等缺点。专利 CN101292652A 以十六烷基三甲基氯化铵和十八烷基三甲基氯化铵对膨润土进行改性,作为农药缓释剂的

缓释材料,但是,该专利技术仅使用 0.5-5 重量份的改性剂对 95-99 重量份的膨润土进行改性,仅相当于膨润土可交换阳离子总量的 0.016-0.16 倍,对膨润土结构性质的改变非常有限,难以提高农药活性成分的负载率。实际上,该专利制备的农药缓释剂中农药活性成份的含量仅为 0.005-0.1%,其在农药领域没有实际应用价值,并且该专利技术中采用“一锅煮”的方式在 60-80℃ 的水中把改性剂和农药活性成份同时负载到膨润土上,农药活性成分在这样的条件下有可能发生分解,如易水解的有机磷类农药。

[0008] 以膨润土为载体和缓释材料的缓释剂通常在水中制备,农药在水中的溶解度低是造成其在膨润土上负载率难以提高的主要因素。针对这一问题,文献 8 和文献 9 提出了混合相制备法,通过把异丙甲草胺预先溶解于与水不混溶的氯仿,然后加入到分散于水中的黄连素改性膨润土悬浮液中进行负载,把异丙甲草胺在黄连素改性膨润土上的负载率提高到 35% 以上。与之相比,异丙甲草胺直接加入到分散于水中的黄连素改性膨润土悬浮液中时,异丙甲草胺在黄连素改性膨润土上的负载率仅为 6%。利用这一方法可以使绿草隆在缩节胺、野燕枯改性膨润土上的载药率达到 18%。但是,这种方法不适用于常用的烷基季铵盐改性膨润土的农药负载,我们在试验中发现烷基季铵盐改性膨润土与氯仿、己烷等与水不混溶的溶剂接触后形成胶状物,难以实现产品的工业化。

[0009] 专利 JP2004026705A 则把西草净溶解于乙醇等有机溶剂后与有机膨润土混合、干燥去除有机溶剂,所得载药膨润土经粉碎后与惰性填料捏合、造粒,制得西草净缓释颗粒剂。该方法不仅存在工艺复杂的缺点,而且我们应用该工艺制备辛硫磷缓释颗粒剂时发现,利用这种工艺负载农药时,如果采用过滤方式去除有机溶剂、水洗后得到的有机膨润土上农药的含量几乎可以忽略不计,说明农药活性成分并没有进入膨润土的层间域,而是附着在有机膨润土的表面,该专利制备的颗粒剂主要是利用烷基季铵盐增强膨润土表面的疏水性,延缓西草净在水中的溶解。我们认为这一现象可能是由于农药活性成份易溶于有机溶剂,并且改性剂用量相对有机溶剂用量太少,造成农药活性成分在膨润土与有机溶剂间分配比太小造成的。

发明内容

[0010] 针对目前农药缓释剂型存在的问题,本发明提供一种农药缓释颗粒剂的制备工艺,制备一种低成本、高载药率的农药缓释颗粒剂,并可以在一定范围内控制农药的释放速度,使其与病虫害的发生规律相吻合,达到安全、合理、经济、有效地使用农药的目的。

[0011] 为达到上述目的,本发明以膨润土为基础材料,通过对其进行改性制备有机膨润土作为农药的载体和控制释放材料,由载药有机膨润土与其他组分配伍制备缓释颗粒剂。本发明所述的有机膨润土农药缓释颗粒剂的特征在于其各组分的重量份如下:

[0012]

膨润土	1
有机改性剂	0.04-1
农药活性成份	0.2-2
惰性填料	0-50
粘合剂	0-5

[0013] 上述膨润土也称为蒙脱土。天然膨润土表现出很强的亲水性,导致其吸附有机物的能力较差,为提高膨润土的农药负载率,本发明采用有机季铵盐对膨润土实施改性,其化学结构简式为 $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 可独立为烷基、芳基、带取代基的烷基或带取代基的芳基, X 为 F、Cl、Br 或 I。在水介质中,有机季铵盐电离生成季铵离子 $R^1R^2R^3R^4N^+$, 与膨润土上可交换阳离子发生离子交换,不仅降低了膨润土表面的亲水性,而且季铵离子进入膨润土的层间域形成疏水微相,提高其对有机物的吸附能力。

[0014] 上述农药活性成份为防治农作物病虫害的杀虫、杀菌剂中的一种或多种。其中杀虫剂为可以用于杀灭地下害虫、线虫或可以供作物内吸传导的杀虫剂,优选成份为二嗪磷、毒死蜱、辛硫磷、氟虫腈、杀虫单、杀虫双、丁硫克百威、丙硫克百威、杀螟丹、氯虫苯甲酰胺、氟虫双酰胺、吡虫啉、噻虫嗪、吡蚜酮、烯啶虫胺、阿维菌素、噻唑磷等中一种或几种。杀菌剂为可以杀灭土传病害或可被作物内吸传导的杀菌剂,优选成份为三唑类如粉唑醇、戊唑醇、苯醚甲环唑,甲氧基丙烯酸酯类如嘧菌酯、醚菌酯、吡唑醚菌酯,酰胺类如稻瘟酰胺、氟酰胺、烯酰吗啉,其它如甲基硫菌灵、毒氟磷、氨基寡糖素、敌克松、噁霉灵等。

[0015] 上述惰性填料可以是轻钙粉、重钙粉、滑石粉、高岭土、粘土粉、凹凸棒土等化学惰性粉状填料的一种或多种。

[0016] 上述粘合剂可以是无机粘合剂如硅酸钠,高分子粘合剂如淀粉、聚乙烯醇、动物胶、羧甲基纤维素等一种或多种组成。

[0017] 本发明的有机膨润土农药缓释颗粒剂的制备包括以下工艺步骤:

[0018] (1) 有机膨润土的制备:将 1 份膨润土加入 10-50 份的水中搅拌制成悬浮液,加入 0.04-1 份改性剂(改性剂摩尔数相当于膨润土可交换阳离子总量的 0.5-1.5 倍),10-80℃ 下搅拌反应 1-12 小时,过滤,然后加入 5-50 份水,常温下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0019] (2) 载药有机膨润土的制备:将 0.2-2 份农药活性成份溶解于 0-10 份分散介质中,常温搅拌下加入到有机膨润土悬浮液中,继续搅拌 1-12 小时,过滤,水洗,得到载药有机膨润土。

[0020] (3) 缓释颗粒剂的制备:上述载药有机膨润土加入 0-50 份惰性填料、0-5 份粘合剂和适量水,经捏合、造粒、干燥、筛分得到合格的缓释颗粒剂。

[0021] 上述有机膨润土农药缓释颗粒剂制备工艺的步骤(2)中所述的分散介质为能与水混溶的有机溶剂,包括甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、乙腈、二甲基亚砜、N,N-二甲基酰胺等。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有如下的优点和有益效果:

[0023] (1) 本发明以膨润土为基础材料制备农药缓释颗粒剂,膨润土价廉易得、与环境相容性好,对产品的成本控制和推广应用非常有利,而且不构成对环境的污染。

[0024] (2) 本发明利用有机季铵盐对膨润土实施改性,不仅改变了膨润土表面的亲水 /

疏水性,而且季铵离子通过离子交换进入膨润土的层间域形成疏水微相,在提高膨润土对农药活性成份的负载率和延缓农药活性成份的释放速度的同时,减少了农药活性成分与环境中水和空气的接触,有利于提高产品的稳定性。

[0025] (3) 本发明可以通过使用不同化学结构和不同用量的有机季铵盐对膨润土实施改性,调节农药活性成份的释放速度,使其与病虫害的发生规律相吻合,达到合理有效地使用农药的目的。

[0026] (4) 本发明的有机膨润土农药缓释颗粒剂的制备工艺中采用把难溶于水的农药活性成份预先溶解于能与水混溶的有机溶剂、然后加入到分散在水中的有机膨润土悬浮液的方式实现膨润土的农药负载,不仅极大提到了膨润土的载药率,而且避免了使用氯仿、己烷等与水不混溶的有机溶剂作为分散剂时形成胶状物的问题,非常有利于产品的产业化。

[0027] (5) 本发明的有机膨润土农药缓释颗粒剂的制备工艺中载药有机膨润土在常温下制备,避免了农药在高温条件可能发生的水解问题。该制备工艺简单,设备投资小,容易实现工业化生产。

附图说明

[0028] 图 1 为缓释颗粒剂药物释放试验装置。

[0029] 图 2 为 10% 辛硫磷缓释颗粒剂药物释放曲线。

[0030] 图 3 为 10% 二嗪磷缓释颗粒剂药物释放曲线。

[0031] 图 4 为粘合剂对 5% 辛硫磷缓释颗粒剂药物释放的影响。

[0032] 图 5 为膨润土、有机膨润土和负载辛硫磷有机膨润土的 XRD 谱图。

[0033] 其中图 2 中的曲线 1 为 0.5CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线,曲线 2 为 1.0CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线,曲线 3 为 1.5CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线,曲线 4 为 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备所得 10% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线,曲线 5 为对比制剂 10% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线。

[0034] 其中图 3 中的曲线 1 为 0.75CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 二嗪磷颗粒剂释放曲线,曲线 2 为 1.0CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 二嗪磷颗粒剂释放曲线,曲线 3 为 1.25CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 二嗪磷颗粒剂释放曲线,曲线 4 为 1.0CEC 用量十六烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备所得 10% 二嗪磷颗粒剂释放曲线,曲线 5 为对比制剂 10% 二嗪磷颗粒剂。

[0035] 其中图 4 中的曲线 1 为无粘合剂的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备所得 5% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线,曲线 2 为羧甲基纤维素含量 0.5% 的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备所得 5% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线,曲线 3 为羧甲基纤维素含量 1.0% 的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备所得 5% 辛硫磷颗粒剂的释放曲线。

[0036] 其中图 5 中 1 为膨润土 XRD 谱图,2 为 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性有机膨润土 XRD 谱图,3 为负载 0.1 份辛硫磷的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性有机膨润土 XRD 谱图,4 为负载 0.2 份辛硫磷的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性有机膨

润土 XRD 谱图,5 为负载 0.3 份辛硫磷的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基氯化铵改性有机膨润土 XRD 谱图。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例对本发明做进一步的描述。应该理解的是,本发明的实施例是用于说明本发明而不是对本发明的限制。根据本发明的实质对其进行的简单改进都属于本发明要求保护的范畴。

[0038] 需要说明的是,膨润土没有统一的组成和结构,不同产地的膨润土的组成和结构有所不同,其阳离子交换容量一般为 50-150mmol/100g。膨润土的组成和结构的差异对其改性具有一定影响,进一步影响农药的负载和释放。以下实施例中根据就近原则统一采用广西宁明膨润土,其阳离子交换容量为 82mmol/100g,以便各实施例的结果可以相互比较。应该理解的是,采用其他产地的膨润土实施本专利技术时,其结果可能会有略有差异,但不会对本发明的缓释效果造成实质性的影响。

[0039] 实施例 1 :0.5CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%辛硫磷颗粒剂

[0040] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.108 份十二烷基三甲基氯化铵 (0.5CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0041] 步骤二:将 1 份辛硫磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 23.9%;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其辛硫磷含量为 33.8% (干基含量 44.4%)。

[0042] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 6.8 份、水 1.7 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%辛硫磷颗粒剂。

[0043] 实施例 2 :1.0CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%辛硫磷颗粒剂

[0044] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.216 份十二烷基三甲基氯化铵 (1.0CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0045] 步骤二:将 1 份辛硫磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 17.1%;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其辛硫磷含量为 36.1% (干基含量 43.6%)。

[0046] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 7.1 份、水 2.2 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%辛硫磷颗粒剂。

[0047] 实施例 3 :1.5CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%辛硫磷颗粒剂

[0048] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.324 份十二烷基三甲基氯化铵 (1.5CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0049] 步骤二:将 1 份辛硫磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重

法测定其含水率为 15.6% ;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其辛硫磷含量为 32.4% (干基含量 38.4%)。

[0050] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 6.0 份、水 1.9 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%辛硫磷颗粒剂。

[0051] 实施例 4:1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备 10%辛硫磷颗粒剂

[0052] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.298 份十六烷基三甲基溴化铵 (1.0CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0053] 步骤二:将 1 份辛硫磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 15.2% ;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其辛硫磷含量为 32.9% (干基含量 38.8%)。

[0054] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 6.1 份、水 1.9 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%辛硫磷颗粒剂。

[0055] 实施例 5:0.75CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%二嗪磷颗粒剂

[0056] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.162 份十二烷基三甲基氯化铵 (0.75CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0057] 步骤二:将 1 份二嗪磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 32.5% ;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其二嗪磷含量为 29.8% (干基含量 44.1%)。

[0058] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 7.1 份、水 1.6 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%二嗪磷颗粒剂。

[0059] 实施例 6:1.0CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%二嗪磷颗粒剂

[0060] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.216 份十二烷基三甲基氯化铵 (1.0CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0061] 步骤二:将 1 份二嗪磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 34.1% ;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其二嗪磷含量为 28.3% (干基含量 42.9%)。

[0062] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 7.0 份、水 1.5 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%二嗪磷颗粒剂。

[0063] 实施例 7:1.25CEC 用量十二烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%二嗪磷颗粒剂

[0064] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.27 份十二烷基三甲基氯化铵 (1.25CEC),升温至 60℃继续搅

拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0065] 步骤二:将 1 份二嗪磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 28.1%;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其二嗪磷含量为 29.7% (干基含量 41.3%)。

[0066] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 6.8 份、水 1.7 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%二嗪磷颗粒剂。

[0067] 实施例 8:1.0CEC 用量十六烷基三甲基氯化铵改性膨润土制备 10%二嗪磷颗粒剂

[0068] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.262 份十六烷基三甲基氯化铵 (1.0CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0069] 步骤二:将 1 份二嗪磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 56.0%;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其二嗪磷含量为 17.4% (干基含量 39.5%)。

[0070] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 6.2 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 10%二嗪磷颗粒剂。

[0071] 实施例 9:无粘合剂的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备 5%辛硫磷颗粒剂

[0072] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.298 份十六烷基三甲基溴化铵 (1.0CEC),升温至 60℃继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0073] 步骤二:将 1 份辛硫磷溶解于 1 份甲醇,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 17.0%;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其辛硫磷含量为 32.2% (干基含量 38.8%)。

[0074] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 14.4 份、水 4.2 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得无粘合剂的 5%辛硫磷颗粒剂。

[0075] 实施例 10:羧甲基纤维素含量 0.5%的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备 5%辛硫磷颗粒剂

[0076] 步骤一:与实施例 9 步骤一相同;

[0077] 步骤二:与实施例 9 步骤二相同;

[0078] 步骤三:将 0.08 份羧甲基纤维素溶解于 4.2 份水,加入到上述步骤制备的载药有机膨润土中,加入高岭土 14.3 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得羧甲基纤维素含量 0.5%的 5%辛硫磷颗粒剂。

[0079] 实施例 11:羧甲基纤维素含量 1.0%的 1.0CEC 用量十六烷基三甲基溴化铵改性膨润土制备 5%辛硫磷颗粒剂

[0080] 步骤一:与实施例 9 步骤一相同;

[0081] 步骤二:与实施例 9 步骤二相同;

[0082] 步骤三:将 0.16 份羧甲基纤维素溶解于 4.2 份水,加入到上述步骤制备的载药有机膨润土中,加入高岭土 14.2 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得羧甲基纤维素含量 1.0% 的 5% 辛硫磷颗粒剂。

[0083] 实施例 12:1.0CEC 用量苄基三甲基氯化铵改性膨润土制备 1% 吡虫啉颗粒剂

[0084] 步骤一:将阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.152 份苄基三甲基氯化铵 (1.0CEC),升温至 60℃ 继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃ 下搅拌制成有机膨润土悬浮液。

[0085] 步骤二:将 0.2 份吡虫啉溶解于 4 份丙酮,滴加到上述的有机膨润土悬浮液中,30℃ 下搅拌 5 小时,抽滤、水洗,得到载药有机膨润土。对所得载药有机膨润土取样,烘干,称重法测定其含水率为 37.3%;另取载药有机膨润土样品,甲醇萃取后利用高效液相色谱测定其吡虫啉含量为 6.0% (干基含量 9.6%)。

[0086] 步骤三:上述载药有机膨润土加入高岭土 10.5 份、水 2.4 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得 1% 吡虫啉颗粒剂。

[0087] 实施例 13:对比制剂 10% 辛硫磷颗粒剂的制备

[0088] 将 1 份辛硫磷溶解于 1 份甲醇,与高岭土 9 份、水 2.2 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得对比制剂 10% 辛硫磷颗粒剂。

[0089] 实施例 14:对比制剂 10% 二嗪磷颗粒剂的制备

[0090] 将 1 份二嗪磷溶解于 1 份甲醇,与高岭土 9 份、水 2.2 份,捏合均匀、挤压造粒、干燥,制得对比制剂 10% 二嗪磷颗粒剂。

[0091] 实施例 15:10% 辛硫磷缓释颗粒剂药物释放试验

[0092] 准确称取实施例 1-4 制备的辛硫磷缓释颗粒剂和实施例 13 制备的对比辛硫磷颗粒剂 0.5g (含辛硫磷活性成份 50mg),装入利用 500 目滤布缝制的小袋,标记后放入如附图 1 所示的水浴槽,30℃ 下进行农药释放试验。在预设时间点取出装有颗粒剂的滤布小袋,用甲醇反复萃取 4 次,合并萃取液,利用高效液相色谱测定颗粒剂中残留的辛硫磷,计算得到辛硫磷释放曲线,结果示于附图 2。试验结果表明,本发明的缓释颗粒剂大大延缓了辛硫磷的释放,应用不同化学结构和不同用量的有机改性剂制备有机膨润土作为辛硫磷载体,可以在一定程度上调节辛硫磷的释放速度。

[0093] 实施例 16:10% 二嗪磷缓释颗粒剂药物释放试验

[0094] 准确称取实施例 5-8 制备的二嗪磷缓释颗粒剂和实施例 14 制备的对比二嗪磷颗粒剂 0.5g (含二嗪磷活性成份 50mg),装入利用 500 目滤布缝制的小袋,标记后放入如附图 1 所示的水浴槽,30℃ 下进行农药释放试验,在预设时间点取出装有颗粒剂的滤布小袋,利用甲醇反复萃取 4 次,合并萃取液,利用高效液相色谱测定颗粒剂中残留的二嗪磷,计算得到二嗪磷释放曲线,结果示于附图 3。试验结果表明,本发明的缓释颗粒剂大大延缓了二嗪磷的释放,应用不同化学结构和不同用量的有机改性剂制备有机膨润土作为二嗪磷载体,可以在一定程度上调节二嗪磷的释放速度。

[0095] 实施例 17:5% 辛硫磷缓释颗粒剂药物释放试验

[0096] 准确称取实施例 9-11 制备的辛硫磷缓释颗粒剂 0.5g (含辛硫磷活性成份 25mg),装入利用 500 目滤布缝制的小袋,标记后放入如附图 1 所示的水浴槽,30℃ 下进行农药释放试验,在预设时间点取出装有颗粒剂的滤布小袋,利用甲醇反复萃取 4 次,合并萃取液,利

用高效液相色谱测定颗粒剂中残留的辛硫磷,计算得到辛硫磷释放曲线,结果示于附图 4。试验结果表明,利用本发明的提供的工艺制备的缓释颗粒剂中添加少量的粘合剂,对释放早期辛硫磷的释放速度没有显著的影响,但是释放后期可以加快辛硫磷的释放速度。

[0097] 实施例 18 :膨润土、有机膨润土和负载辛硫磷有机膨润土 XRD 分析

[0098] 步骤一 :样品制备 :XRD 分析所用样品按以下方法制备。

[0099] 膨润土样品 :阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土烘干,玛瑙研钵研磨后过 200 目标标准筛。

[0100] 有机膨润土样品 :阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.298 份十六烷基三甲基溴化铵 (1.0CEC),升温至继续搅拌 4 小时,抽滤、水洗后烘干,玛瑙研钵研磨后过 200 目标标准筛。

[0101] 负载辛硫磷有机膨润土样品 :阳离子交换容量为 82mmol/100g 的膨润土 1 份加入 50 份水中,充分分散制成膨润土悬浮液,加入 0.298 份十六烷基三甲基溴化铵 (1.0CEC),升温至继续搅拌 4 小时,抽滤后所得有机膨润土加入 50 份水,30℃下搅拌制成有机膨润土悬浮液。同样方法制备有机膨润土 3 份。

[0102] 将 0.1、0.2、0.3 份辛硫磷分别溶解于 0.1、0.2、0.3 份甲醇,分别滴加到上述制备的有机膨润土悬浮液中,30℃下搅拌 4 小时,抽滤、水洗后烘干,玛瑙研钵研磨后过 200 目标标准筛。

[0103] 步骤二 :XRD 分析 :利用日本 Rigaku D/Max-2500V 型 X-射线衍射仪测定上述制备的样品的 XRD 图谱,测量时采用 Cu K α 射线,波长 $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$,电压 30kV,电流 100mA, Ni 片滤波,扫描范围 $2\theta = 2-30^\circ$,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。结果示于图 5,可见,利用季铵盐实施改性后,膨润土 001 面衍射峰 (图中虚线所示) 向小角度方向移动,说明季铵离子进入膨润土层间域,造成层间距增加。有机膨润土负载辛硫磷后层间距进一步增大,并随着辛硫磷负载量的增加而增加,说明辛硫磷进入膨润土的层间域,而不是附着在膨润土的表面。

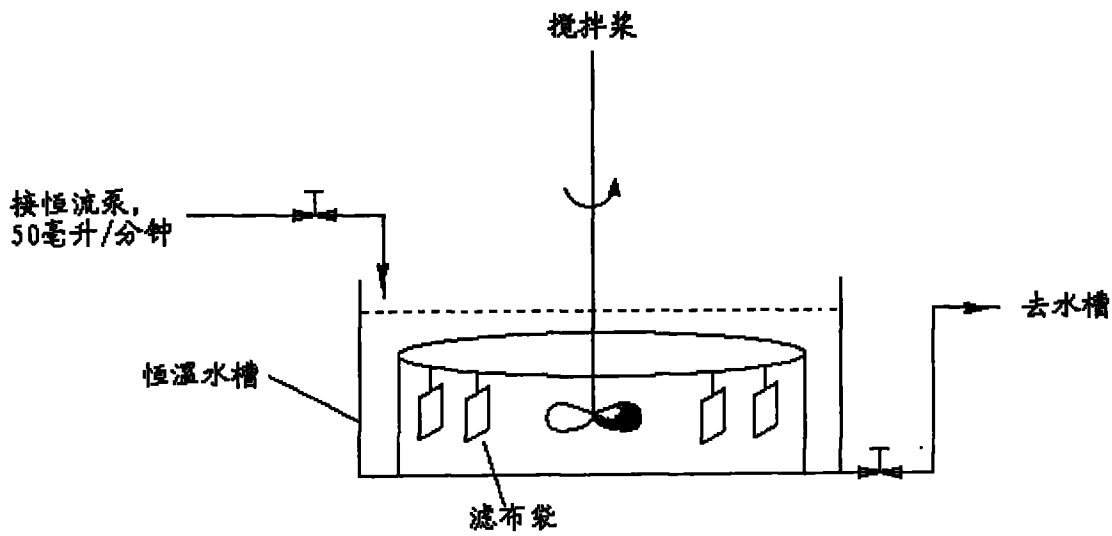


图 1

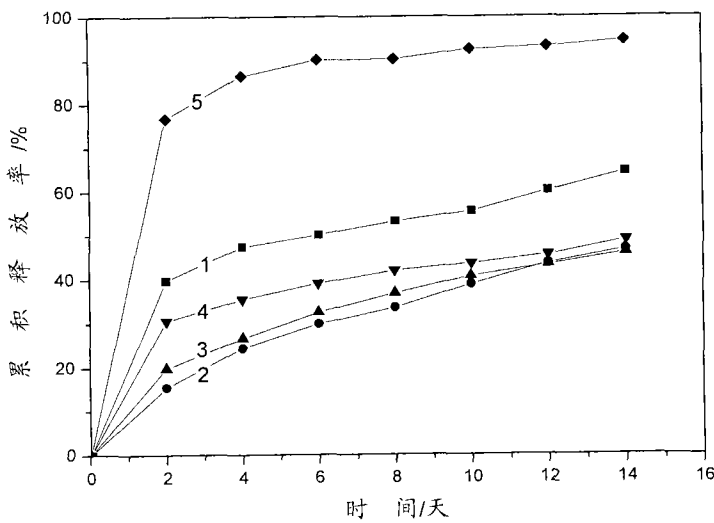


图 2

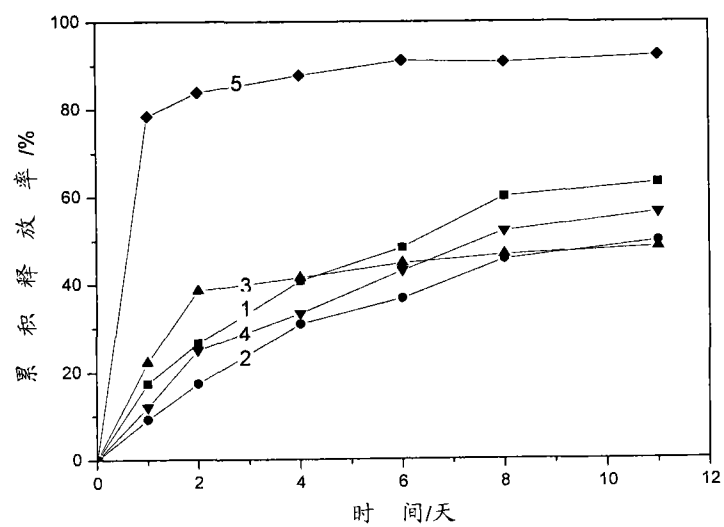


图 3

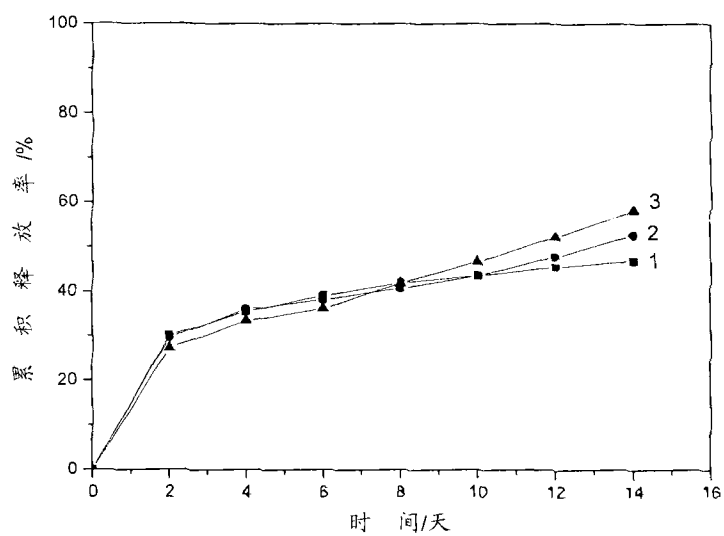


图 4

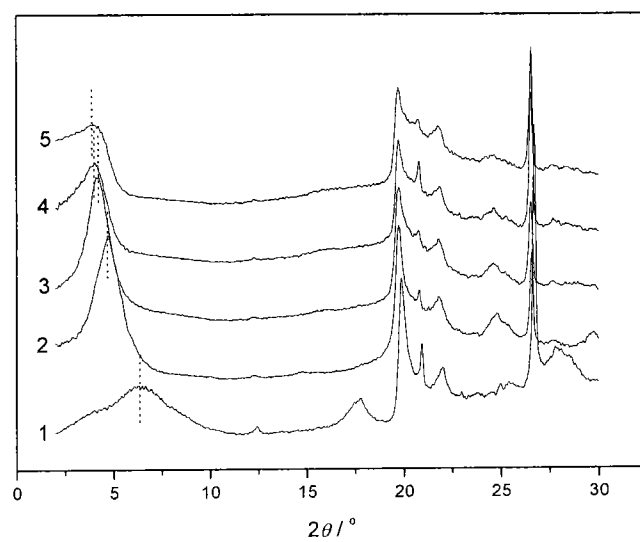


图 5