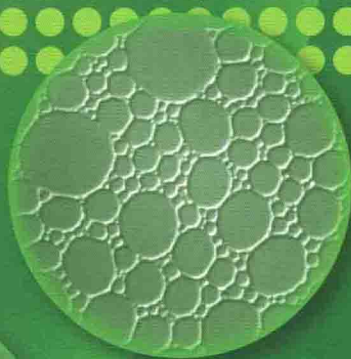


陈福良 主编

农药新剂型 加工与应用

NONGYAO
XINJIXING
JIAGONG YU
YINGYONG



化学工业出版社

陈福良 主编

农药新剂型 加工与应用



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了微乳剂、水乳剂、悬浮剂、水分散粒剂、缓释剂及省力化农药剂型共 6 类当前对环境友好的农药新剂型；详细介绍了各个新剂型的概念、组成及配制；深入浅出地介绍了各个剂型的相关理论知识，加工工艺及设备，质量技术控制指标和测定方法，以及在农药中的应用等内容。

本书可供广大从事农药剂型研发的相关人员阅读，也可供农业院校农药、植保等相关专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

农药新剂型加工与应用/陈福良主编. —北京：化学工业出版社，2015. 1

ISBN 978-7-122-22433-0

I. ①农… II. ①陈… III. ①农药剂型-生产工艺 IV. ①TQ450.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 280719 号

责任编辑：刘 军 张 艳
责任校对：吴 静

文字编辑：向 东
装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京市永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 19¼ 字数 396 千字 2015 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：88.00 元

版权所有 违者必究

本书编写人员名单

主 编 陈福良

编写人员 (按姓氏汉语拼音排序)

曹 源	广西田园生化股份有限公司
陈福良	中国农业科学院植物保护研究所
丑靖宇	中化集团沈阳化工研究院
刘勇良	中化化工科学技术研究总院
魏方林	浙江大学
杨代斌	中国农业科学院植物保护研究所
袁会珠	中国农业科学院植物保护研究所
张春华	中化化工科学技术研究总院
张小军	中农立华生物科技股份有限公司

前言

农药剂型是伴随着有机农药的发展而发展起来的，经过几十年的发展，目前已形成一个独立的学科——农药制剂学。现有农药剂型林林总总，不下百余种，但在大田广泛实际应用的仅有 10 余种。随着人们环保意识的增强，以及对食品安全与人类健康的关注，人们越来越注重生活品质及生态环境，对农药剂型的发展提出了新的要求，其发展主流朝着水性化、粒状化、多功能、缓释、省力化和精细化的方向发展。传统老剂型如乳油和可湿性粉剂因环境相容性差，深受人们的诟病，其被取代的呼声越来越高，一些高效、安全、经济和环境相容的新剂型应运而生，本书正是适应这一发展趋势，选取目前在大田应用最广泛的现代农药新剂型进行介绍，涵盖了水基化剂型、环境友好剂型、绿色环保剂型、缓释剂型、省力化农药剂型，代表了农药剂型的发展方向，符合现代农业可持续发展的需求。

本书共分 6 章，分别为微乳剂、水乳剂、悬浮剂、水分散粒剂、缓释剂及省力化农药剂型。详细介绍了各个新剂型的概念、组成及配制，深入浅出地介绍了各个剂型的相关理论知识、加工工艺及设备、质量技术控制指标和测定方法，以及在农药中的应用。分别由经验丰富、具有实践经验的农药剂型研究者编写，既有剂型理论知识，又有丰富的实际应用。可供各大农业院校农药专业学生、农药科研人员及企业农药制剂研发人员参考。

本书由 9 位人员编写，其中，第一章由陈福良编写，第二章由魏方林编写，第三章由丑靖宇编写，第四章由张春华、张小军、刘勇良编写，第五章由陈福良、杨代斌编写，第六章由袁会珠、曹源编写。由于各人的专业角度与背景不同，水平各异，疏漏与不当之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

陈福良
2014 年 12 月

目录

第一章 微乳剂

1

第一节 概述	1
一、水基化制剂的概念和特点	1
二、农药微乳剂的概念	2
三、农药微乳剂的特点	3
四、微乳剂的不足之处	4
五、微乳剂在国内外的发 展概况	5
第二节 农药的分散体系及微乳液概念	7
一、农药分散度	7
二、分散体系	8
三、微乳液的概念	9
第三节 微乳体系形成的理论基础	11
一、瞬间负界面张力理论	11
二、双重膜理论	12
三、增溶理论	13
四、几何排列理论	14
五、 R 比理论	15
六、热力学理论	17
第四节 农药微乳剂的研究方法	17
一、微乳剂配方研究的技术要点	17
二、微乳剂的研究方法	19
第五节 微乳剂的物理稳定性	25
一、微乳剂浊点	26
二、微乳剂低温稳定性	30
三、微乳剂乳液稳定性	33
四、微乳剂的活化能与制剂稳定性	36
五、微乳剂的粒径及分布与制剂稳定性	38
第六节 微乳剂的配方组成及加工工艺	41
一、微乳剂的配方组成	41

二、微乳剂配方实例	46
三、微乳剂的加工工艺	46
第七节 微乳剂的质量控制指标及检测方法	47
一、微乳剂质量控制指标测定方法	47
二、微乳剂质量控制指标建议值	49
第八节 商品化的农药微乳剂品种	50
一、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐微乳剂	52
二、高效氯氟氰菊酯微乳剂	56
三、啉虫脒微乳剂	59
四、烯唑醇微乳剂	61
五、氟硅唑微乳剂	62
六、三唑磷微乳剂	63
七、银泰微乳剂	64
参考文献	67

第二章 水乳剂

70

第一节 概述	70
一、水乳剂的概念	70
二、水乳剂的特点	70
三、水乳剂在国内外的的发展概况	71
第二节 乳状液分散体系形成的理论基础	76
一、乳状液的形成理论	76
二、乳状液类型的鉴别	79
第三节 水乳剂的物理稳定性	80
一、乳状液稳定理论	80
二、水乳剂的不稳定现象	82
三、影响水乳剂物理稳定性的因素	84
第四节 水乳剂的配方组成	88
一、有效成分	89
二、表面活性剂	89
三、水	90
四、有机溶剂	90
五、助表面活性剂	91
六、增稠剂	91
七、防冻剂	91

八、消泡剂	92
第五节 水乳剂的加工工艺及设备	93
一、水乳剂的加工工艺	93
二、加工设备	94
第六节 水乳剂的质量控制指标及检测方法	98
一、水乳剂的质量控制项目	98
二、质量控制项目指标及检测方法	98
第七节 水乳剂配方开发实例	104
一、5%联苯菊酯水乳剂	104
二、30%毒死蜱水乳剂	105
三、10%联苯菊酯水乳剂	105
第八节 商品化的水乳剂品种及其应用	105
参考文献	109

第三章 悬浮剂

110

第一节 概述	110
一、悬浮剂的定义	110
二、悬浮剂的特点	111
三、悬浮剂在国内外的的发展情况	111
四、悬浮剂目前存在问题及开发前景	112
第二节 悬浮分散体系形成的理论基础	115
一、固-液分散体系的稳定性	115
二、静电稳定理论	117
三、空间稳定理论	117
四、空缺稳定理论	118
五、悬浮体系的流变性能	118
第三节 悬浮剂的物理稳定性	119
一、悬浮剂稳定机理的研究	120
二、悬浮剂的沉淀与黏度问题	121
三、悬浮剂贮存稳定性	123
四、悬浮剂的长期物理稳定性的判断	125
第四节 悬浮剂技术开发难点	126
一、低熔点原药悬浮剂开发	126
二、高水中溶解度原药悬浮剂开发	127
三、高质量分数悬浮剂开发	127

四、制剂膏化·····	127
五、悬浮率控制·····	129
六、加工过程中气泡的消除·····	130
第五节 悬浮剂的配方组成·····	130
一、有效成分·····	131
二、分散剂·····	131
三、润湿剂·····	136
四、增稠剂·····	139
五、消泡剂·····	140
六、稳定剂·····	140
七、抗冻剂·····	140
八、pH 调节剂 ·····	141
九、防腐剂·····	141
十、增效剂·····	141
第六节 悬浮剂的制备方法、加工工艺和设备·····	141
一、悬浮剂的制备方法·····	141
二、悬浮剂的加工工艺·····	142
三、悬浮剂的加工设备·····	142
四、研磨介质·····	144
五、高输入能量密度砂磨机·····	148
第七节 悬浮剂的质量控制指标及检测方法·····	148
一、悬浮剂的质量控制指标·····	148
二、悬浮剂的质量控制指标检测方法·····	151
三、悬浮剂制剂的参照标准·····	153
第八节 悬浮剂的配方开发实例·····	153
一、悬浮剂配方的确定·····	153
二、悬浮剂试样的制备·····	155
三、有效成分质量分数及热贮分解率的测定·····	155
四、配方确定及性能检测·····	156
第九节 悬浮剂的安全化生产·····	157
一、原药及助剂的选购使用·····	157
二、悬浮剂的生产装置·····	157
三、污染风险的评估·····	157
四、生产装置的清洁水平·····	158
五、悬浮剂生产的操作规程·····	158
六、悬浮剂的产品包装·····	158

第十节 悬浮剂的商品化品种及其应用	159
一、有特点农药新品种的商品化	159
二、国外专利到期（或将到期）品种的商品化	160
三、高浓度悬浮剂品种的商品化	160
参考文献	160

第四章 水分散粒剂

162

第一节 概述	162
一、水分散粒剂的概念	162
二、水分散粒剂的特点	164
三、水分散粒剂国内外发展进程	165
第二节 水分散粒剂理论基础	169
一、颗粒团聚机制理论	169
二、崩解机制理论	171
三、分散稳定机制理论	174
第三节 水分散粒剂的配方组成	179
一、分散剂	179
二、润湿剂	185
三、崩解剂	188
四、填料	191
五、消泡剂	200
六、黏结剂	201
第四节 水分散粒剂的配制	201
一、小试试验工艺	201
二、配方筛选	202
三、配方优化	202
第五节 水分散粒剂的加工工艺及设备	203
一、流化床造粒工艺及设备	203
二、挤出造粒工艺及设备	204
三、喷雾干燥造粒工艺及设备	206
四、其他造粒方式及设备	207
第六节 水分散粒剂的控制指标及检测方法	208
一、水分散粒剂质量控制指标	208
二、检测方法	209
第七节 商品化的水分散粒剂品种及其应用	212

一、杀虫剂水分散粒剂品种	212
二、杀菌剂水分散粒剂品种	214
三、除草剂水分散粒剂品种	215
参考文献	217

第五章 缓释剂

219

第一节 概述	219
一、缓释剂的概念	219
二、农药持效期与用药剂量的关系	220
三、缓释剂的特点	220
四、缓释剂的发展概况	223
五、缓释剂的释放机制	224
第二节 农药缓释剂载体	225
一、高分子化合物概念	225
二、高分子化合物分类	225
第三节 微囊	231
一、微囊化技术的概念	231
二、微囊制备的方法	231
三、微囊中活性成分的缓释动态	237
四、微囊对活性成分包封率的测定	238
五、微囊的新进展	239
第四节 微球	240
一、微球的概念	240
二、微球在国内外的研究现状	241
三、微球的分类	242
四、微球的制备方法	244
五、微球的缓释机制	251
第五节 控释包膜颗粒剂	253
一、控释包膜颗粒剂的概念	253
二、控释包膜材料在国内外的的发展概况	254
三、控释包膜颗粒剂制备工艺	255
第六节 其他缓释制剂	256
一、 β -环糊精包合物	256
二、吸附性缓释剂	258
三、均一体	259

参考文献	260
------	-----

第六章 省力化农药剂型

264

第一节 概述	264
一、农药制剂和农药使用方法的展望	264
二、省力化剂型的概念	265
三、省力化剂型的特点	266
四、省力化剂型在国内外的的发展概况	267
第二节 展膜油剂	268
一、展膜油剂的配方筛选	268
二、展膜油剂的配方优化	272
三、展膜油剂铺展性能的测试方法	274
四、5%醚菊酯展膜油剂的加工方法	275
五、展膜油剂在水面扩散速率曲线模拟	275
六、农药展膜油剂的配方	276
七、5%醚菊酯展膜油剂的质量指标	277
八、展膜油剂在水面的分布均匀性	278
第三节 泡腾片剂	279
一、农药泡腾片剂的发展历史	279
二、农药泡腾片剂的特点	281
三、农药泡腾片剂的崩解作用机制	281
四、农药泡腾剂的配方组成	281
五、农药泡腾片剂的配方设计	282
六、农药泡腾片剂的加工制备	285
七、农药泡腾剂加工新技术	285
八、泡腾片剂的质量控制指标及检测方法	286
九、除草剂泡腾片剂的使用	286
第四节 其他省力化剂型	288
一、撒滴剂	288
二、大粒剂	289
三、可分散袋剂	291
四、高浓度悬浮剂	292
五、育苗箱处理剂	292
参考文献	292

第一章

微乳剂

第一节 概述

农药微乳剂 (microemulsion) 为经时稳定、热力学稳定的绿色环保剂型, 属于水基化制剂。

一、水基化制剂的概念和特点

以水为介质或稀释剂的农药制剂统称为水基化制剂。水基化制剂概念有广义和狭义之分。

广义指含水的制剂, 如水剂 (草甘膦、百草枯、杀虫单、井冈霉素)、微乳剂、水乳剂、悬浮剂、悬乳剂、微囊悬浮剂和悬浮种衣剂等所有以水为分散介质的制剂。

狭义指不溶于水的有效成分水基化, 一般指微乳剂、水乳剂、悬浮剂、悬乳剂和微囊悬浮剂等。

水基化制剂最大的特点是对环境友好, 以水替代全部或大部分有机溶剂, 不但节约了原料成本, 且传统的有机溶剂大多数来源于日益枯竭的、不可再生的石油资源, 节省下来的有机溶剂可为能源工业提供大量的资源。减少无生物活性的有机溶剂洒向大田, 减轻了环境污染的压力, 有利于农业的可持续发展; 也降低了有机溶剂对人畜毒性、作物药害等的危害。对于越来越注重生活品质及生态环境的 21 世纪, 降低有机溶剂用量符合行业发展的趋势。

水基化制剂的不足之处: 有机溶剂虽然本身不具有生物活性, 但具有协助有效成分渗透进植物体内的作用, 且作物靶标表层的蜡质层为亲脂性, 含有机溶剂的乳油制剂对蜡质层具有亲和性, 且有机溶剂也需要表面活性剂的乳化, 故乳油的表面活性剂用量易于在靶标润湿、展着、附着。而水基化制剂亲水性较强, 不易渗透进蜡质层, 而且正是由于减少了有机溶剂的用量, 使水乳剂的表面活性剂

用量降低，悬浮剂完全不用有机溶剂，这两种制剂的表面活性剂的用量均低于乳油，导致农药使用时的稀释液表面活性剂用量达不到在靶标表面有效润湿、展着、附着的作用，对药效有一定的影响，且悬浮剂是固体颗粒，其作用也不如油珠颗粒的渗透性强。

微乳剂含有高于乳油的表面活性剂，且有效成分分散度高，故药效好于或与乳油相当，但较多的表面活性剂用量抵消了节约的有机溶剂的成本，在成本上不具优势，与乳油相当或略高，明显高于水乳剂，纳米级有效成分颗粒进入生物体内的影响还不为人所知，是否具有不可预知的影响，目前还无人对其开展毒理学的研究。

二、 农药微乳剂的概念

农药微乳剂（剂型代码 ME）又被称为水基乳油、可溶乳油，是油溶性或微溶于水的液体原药或溶于非极性有机溶剂的固体原药的液体分散于水中形成的一种农药制剂。该剂型一般定义为由油（原药）、水、表面活性剂构成的透明或半透明的、经时稳定的、热力学稳定的单相分散体系。农药微乳剂一般特指水包油型的微乳状液。

《农药剂型名称及代码》（GB/T 19378—2003）中对微乳剂定义为“透明或半透明的均一液体，用水稀释后成微乳状液体的制剂”。该定义只强调了微乳液外观状态，而并没有详细说明制剂的组成及性质。黎金嘉对农药微乳剂的定义：“水与与水不相溶的农药液体（固体原药溶于非极性有机溶剂），在表面活性剂和助表面活性剂的作用下，形成各向同性的、热力学稳定的、外观透明或半透明的、单相流动分散体系”。该定义比较全面，不仅说明了微乳剂剂型基本组成为有效成分（液体有效成分可不加有机溶剂直接制备，固体有效成分加入适量的有机溶剂溶解）、表面活性剂、助表面活性剂和水，而且强调了以水作为连续相（把水放在首要位置），明确了农药微乳剂属于水包油的微乳液范畴，是水基化制剂。但该定义没有涉及稀释液的状态（农药微乳剂不同于一般微乳液之处在于其可以任意比例对水稀释，存在着稀释液形态），若两者相结合，则可形成较完整的农药微乳剂定义。

微乳剂外观和稀释液均为透明或半透明，是用户区分微乳剂与乳油或水乳剂最直观的视觉判断，无需用仪器检测即可进行。“单相”（亦可称做“均相”）意味着无分层、无结晶、无液晶、无沉淀、无悬浮物，“流动”意味着不出现凝胶和黏稠。黏稠和不流动的农药制剂常常给使用者带来不便，因此在微乳剂中添加增黏剂是不必要的（除非是为了提高药效而额外添加的）。一般来说，在农药制剂中添加增黏剂是为了提高制剂的物理稳定性，如悬浮剂、水乳剂等，而微乳剂是热力学稳定体系，无需再添加增黏剂来提高其物理稳定性。

针对以上农药微乳剂的概念，考察目前在我国农药市场上的微乳剂品种，大多数还是比较规范的，的确属于微乳剂的范畴，如阿维菌素微乳剂、拟除虫菊酯类微乳剂、毒死蜱微乳剂、哒螨灵微乳剂等。但也有少数品种并不属于微乳剂，却冠以

微乳剂的名称。下面仅举出几个典型的例子，予以辨析。

20%杀虫单微乳剂。杀虫单为水溶性钠盐，完全溶于水，在水中形成真溶液，液体制剂只能加工成水剂，在制剂中不可能存在油相，即在水溶液中不可能有分散质点（油珠颗粒）存在。

30%吡虫啉微乳剂（该品种已经获得农药正式登记）。吡虫啉为极性较强的有效成分，易溶于极性溶剂，而不溶于非极性溶剂。制备农药微乳剂一般采用非极性溶剂，因极性溶剂与水互溶，在水相中易于析出有效成分结晶，故通常不用做农药微乳剂的溶剂。30%吡虫啉液态制剂经过强酸化处理，有人以高分散液剂命名之，但与微乳剂的概念相差甚远。

20%氧乐果无水微乳剂。氧乐果是一种极性很强的有机磷农药，但在水中又极易分解。农药微乳剂其实质是一种分散体系中存在油相分散质点，即通过物理化学的方法能够测定其体系中的油珠颗粒，而不是以分子状态溶解其中的溶液。所谓“无水微乳剂”即互不相溶的两种液体借助助溶剂和表面活性剂使之互溶。该概念与农药微乳剂的概念有较大的差异。另外，互不相溶的两种液体不一定以一种分散质点分散于另一种溶液中，如制备油剂的溶剂对有效成分的溶解度都较低，有时必须加入助溶剂才能完全溶解，而油剂属于真溶液。

三、 农药微乳剂的特点

1. 制剂及稀释液外观透明或半透明

微乳剂属于水基液态剂型，其油珠粒径小于 100nm，一般波长小于可见光的 1/4 以下的液滴不折射光线，而可见光波长为 380~780nm，所以制剂及对水后的微乳液均清澈透明。

2. 对环境友好

微乳剂少用或甚至不用有机溶剂，不但节省了大量有机溶剂，同时大幅度降低了排放到大气、土壤、地下水和河流中的有机溶剂，大大减轻了对环境的压力，对于维护农业生态平衡具有重要意义，更有利于农业的可持续发展。故微乳剂被称为对环境友好的绿色农药剂型。

3. 生物活性高

微乳剂稀释液油珠粒径为纳米级，有效成分分散度高，粒径小，易于渗透靶标体内，有利于发挥药效和增强对有害生物体或植物体表面的渗透，故可以提高触杀效果或用于防治潜叶蝇等隐蔽性害虫；此外，由于微乳剂添加的表面活性剂用量较高，有利于提高对靶标的润湿性、黏着性，从而提高生物活性。据报道，毒死蜱防治美洲斑潜蝇，微乳剂的药效比乳油药效高 30%。3%甲氨基阿维菌素 B_{1a} 苯甲酸盐微乳剂对小菜蛾的室内毒力是乳油的 1.5 倍，10%啉虫脒微乳剂对麦蚜的室内毒力比乳油高 26%，2.5%吡虫啉微乳剂对菜蚜的室内毒力是乳油的 1.6 倍。

4. 安全性提高

微乳剂以水为分散介质，避免或大大减少有机溶剂的使用，对生产者和使用者

的毒害大为减轻，对人、畜及其他有益生物的毒性较低。微乳剂生产、贮运过程中不会发生燃烧、爆炸，安全性较乳油剂型大大提高。农药微乳剂在喷洒时刺激性和臭味减轻，降低了对农产品风味和人畜健康的影响。由于以水为分散介质，微乳剂不腐蚀包装容器，无容器限制，便于贮存和运输。

5. 制剂加工工艺简单

微乳液可自发形成，故微乳剂加工工艺较为简单，可直接利用乳油加工设备，不增加设备投资，加工成本低廉。

6. 不影响产品品质

微乳剂对水稀释液为透明或半透明，在蔬菜和果树上使用，不会在农产品上残留制剂中填料或乳状液形成的污渍，影响产品的外观。

7. 经时稳定性好

农药产品在出厂后直至使用前，一般要经过较长时间的贮存；使用时要求经过对水稀释和简单搅拌后均能保持均匀的状态，以便通过喷雾器喷洒。微乳剂是热力学稳定的单相体系，可以长期放置而不发生相分离，稀释后仍为热力学稳定体系。因此可以说在现代的水基化农药新剂型中，只有微乳剂真正解决了制剂稳定性问题，从而确保了它在存放和贮运中具有稳定的制剂质量和经久的贮存期。

四、微乳剂的不足之处

任何一种剂型，都不可能尽善尽美，既有优点，必然也会有缺点。微乳剂也存在着下面几点不足之处。

1. 有效成分质量分数较低

一般在水中稳定的、油溶性农药有效成分才能制备微乳剂，且微乳剂有效成分质量分数较低，不能加工成高浓度的制剂，一般商品化农药品种的微乳剂有效成分质量分数不超过 20%，而某些剂型如水分散粒剂可以加工成高浓度制剂。

2. 透明温度范围较窄

微乳剂以非离子表面活性剂为主，所以微乳剂也存在非离子表面活性剂固有的浊点问题，其透明温度范围较窄，在此范围之外则制剂浑浊，影响制剂外观及物理稳定性。

3. 表面活性剂的用量较高

微乳剂使用的表面活性剂用量大，一般为乳油的 1~2 倍，虽然减少了有机溶剂用量，但增加了表面活性剂用量，制剂成本与乳油相比，难以大幅度降低。随着微乳剂开发技术的成熟，其表面活性剂用量仅略高于乳油或与之持平。

4. 增加制剂运输、包装成本

微乳剂作为质量分数较低的液体制剂，增加了运输、包装成本。

总之，微乳剂比较适合于高经济附加值的农药品种，如生物活性高、高附加值的有效成分、使用剂量低的农药品种。

五、微乳剂在国内外的概况

20 世纪 70 年代, 美国、德国、日本、印度就开始公开报道农药微乳剂的研究, 并首次研制成功商品化的氯丹微乳剂品种。目前, 农药微乳剂在国外已经得到了很好的发展, 现在国外微乳剂的研究已涉及卫生用药及农用杀虫剂、杀菌剂、除草剂等各领域, 且不断深化和发展。在日本菊酯类农药大部分都制备成微乳剂。

国外报道的微乳剂品种有: 有机氯类硫丹微乳剂; 有机磷类二嗪磷、毒死蜱、三唑磷、对氧磷、马拉硫磷、对硫磷、乙拌磷等微乳剂; 氨基甲酸酯类苯氧威、甲萘威微乳剂; 拟除虫菊酯类氟氰戊菊酯、苯醚菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯等微乳剂, 混剂有氯菊酯·胺菊酯微乳剂, 氯菊酯·氯氰菊酯微乳剂, 苯醚菊酯·右旋烯丙菊酯微乳剂, 右旋烯丙菊酯、氯菊酯、胺菊酯以及与胡椒基丁醚混合微乳剂; 阿维菌素微乳剂; 昆虫生长调节剂烯虫乙酯微乳剂; 杀螨剂三氯杀螨醇、乐杀螨微乳剂; 杀菌剂氯苯嘧啶醇微乳剂; 除草剂氟乐灵微乳剂, 野燕枯·2,4-滴丁酯微乳剂。碳化二亚胺与特殊的溶剂/乳化剂聚合体在缓冲液中形成的结合物可以制备稳定的双甲脒、磺酰脲类除草剂微乳剂等。

国外在微乳剂研究中卓有成效的农药公司有: 德国 Hoechst 公司, 法国 Rhone-poulenc 公司, 瑞士 Ciba-Geigy 公司, 日本北兴化学、三菱油化和 Ube 工业公司, 美国 Isp Investments 公司等。这些公司申请了大量的农药微乳剂专利, 如 DE3624910、DE3707711、EP371212、EP388122、EP432062、EP533057、EP648414、US4824663、US5045311、US5227402、US5298529、US5106410、US5338762、US5733847、US5820855、US5968990、US6153181、US6193974、WO906681 等。

另外, 国外还公开披露了一些微乳剂的专用乳化剂专利。1994 年美国专利报道了用 2 种非离子表面活性剂组合制备三唑类杀菌剂微乳剂。以苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯及其盐与另一种非磷酸化的表面活性剂组成的乳化剂组合可以用来制备包括阿维菌素、三唑磷、硫丹等杀虫剂的微乳剂。Hobbs 公司申请的专利中公开了一种由脂肪醇环氧乙烷加合物、油性磺酸盐和聚氧乙烯的混合物组成的微乳专用乳化剂。德国 Hoechst 公司采用复配表面活性剂制备乐杀螨微乳剂。1984 年日本一家公司利用阴离子和非离子表面活性剂混配得到除草、杀虫和杀菌剂微乳剂。美国 Horton 公开了制备微乳剂的专用乳化剂。目前微乳剂品种在日本农药制剂中还占有一席之地, 在欧美国家比较少见。

我国从 20 世纪 80 年代后期开始家庭卫生使用的微乳剂研究和生产, 先后研制了不同配方的家用水基杀虫喷雾剂; 直到 20 世纪 90 年代才开始研究和开发农用微乳剂; 1992 年安徽省化工研究院首次研究成功 8% 和 20% 氰戊菊酯微乳剂; 化工部农药剂型研究中心研制出 5% 高效氯氰菊酯微乳剂、菊酯类·灭多威微乳剂; 1993 年广东石岐农药厂研制出 10% 氯氰菊酯微乳剂; 1995 年北京农业大学公开了 20% 北农一号微乳剂专利。近十几年公开报道的微乳剂单剂新品种见表 1-1。