



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88107903.0

[51]Int.Cl⁶

A01N 53/00

[45]授权公告日 1996年3月13日

[24]颁证日 95.12.2

[21]申请号 88107903.0

[22]申请日 88.11.17

[30]优先权

[32]87.11.18[33]HU[31]5114/87

[73]专利权人 奇诺英药物化学工厂有限公司

地址 匈牙利布达佩斯

[72]发明人 拉茨罗·佩普 埃娃·索菲

安得烈·茨果 伊斯万·茨凯利

拉约斯·纳吉 吉奥吉·海达西

三多尔·佐坦 安得烈·托斯

贝拉·贝尔托克 安托·吉亚利

三多尔·布塔 阿尼·海吉杜

阿尼克·迪克

// (A01N 53/00, 57:12, 57:14)

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 唐跃

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 杀虫组合物

[57]摘要

本发明涉及抗节足害虫多组份组合物,其包括活性成分拟除虫菊酯和磷酸酯,选择性胡椒基丁醚和赋形剂,其中拟除虫菊酯为氯氰菊酯,占总重 0.1%—40% (重量),氯氰菊酯含 8 种异构体,1R 顺 S 和/或 1R 反 S 立体异构体含量为 40%—100% (重量)。第二种成分为至少一种对节足害虫有毒性的磷酸,硫代磷酸或二硫代磷酸,其与氯氰酯之比为 1:1—99。

权利要求书

1.含作为活性成份的拟除虫菊酯，磷酸酯的抗节足害虫多组份杀虫组合物，其包括作为第一活性成份且可有8种异构体的一种下面氯氰菊酯异构体或其混合物：

1R 顺 S；

1R 反 S；

1R 顺 S：1R 反 S 为 1：1 重量比的混合物；

1R 顺 S+1S 顺 R：1R 反 S+1S 反 R 为 40：60 重量比的混合物；或

1R 反 S+1S 反 R 的 50：50 重量比混合物；

和选自地亚农，三唑磷，杀扑磷，庚虫磷，伏杀磷和啶噁磷的第二活性成份，氯氰菊酯成份与第二成份的重量比为 1：10-1：50。

2.权利要求 1 的多组份杀虫组合物，其包括第一活性成份且有 8 种异构体的一种下面氯氰菊酯异构体或其混合物：

1R 顺 S；

1R 反 S；

1R 顺 S：1R 反 S 为 1：1 重量比的混合物；

1R 顺 S+1S 顺 R：1R 反 S+1S 反 R 为 40：60 重量比的混合物；或

1R 反 S+1S 反 R 的 50：50 重量比混合物；

和作为第二活性成份的啶噁磷，其中氯氰菊酯成份与第二成份的重量比为 1：10-1：20。

3.权利要求 1 的多组分杀虫组合物，其包括作为第一活性成份且可有 8 种异构体的一种下面氯氰菊酯异构体混合物：

1R 顺 S+1S 顺 R：1R 反 S+1S 反 R 为 40：60 重量比的混合物；

和选自地亚农，三唑磷，杀扑磷，庚虫磷，伏杀磷和啶噁磷的第二活性成份，氯氰菊酯成份与第二成份的重量比为 1：10-1：20。

4.权利要求 1 的多组份杀虫组合物，其包括作为第一活性成份且可有 8 种异构体的一种下面氯氰菊酯异构体混合物：

1R 顺 S+1S 顺 R：1R 反 S+1S 反 R 为 40：60 重量比的混合物；

和选自啶噁磷的第二活性成份，氯氰菊酯成份与第二成份的重量比为 1：10-1：20。

本发明涉及新的杀节足害虫的杀虫组合物，该组合物含作为活性成份的专效的拟除虫菊酯化合物，磷酸衍生物和选择性胡椒基丁醚和/或赋形剂。

本发明涉及到抗节足害虫且含几种活性成份的组合物，该组合物含作为活性成份的拟除虫菊酯，磷酸酯，选择性胡椒基丁醚和赋形剂，拟除虫菊酯成份含 0.1%-40%（重量）氯氰菊酯（见后面注解），氯氰菊酯的组成是 8 种可能的异构体中，1R 顺式/S 和/或 1R 反式/S 立体异构体的重量比为 40%-100%。对节足害虫有毒性的至少一种磷酸，硫代磷酸或二硫代磷酸与氯氰菊酯的比为 1：1-99。

使用活性成份混合物的显著原因之一是各种害虫对使用的化学品有不同的敏感性，并且在某一情况下使用适当结合的混合物通常更经济，简便和有效（J.Stored Prod.Res.,1977,Vol.13,129-137;Pestic Sci.,1983,14 385-398;Pestic Sci.,1983,14 373-384;JP

PS 50 58237 / 1975 / 1973;54 95730 / 1979 / 1978;54 92625;53 62830 / 1970 / 1976)。

已知昆虫通过不同途径可使吸收的拟除虫菊酯无效。这些解毒方法之一是由酯酶造成的：通过分解酯键使拟除虫菊酯水解成无毒分子。磷酸酯抑制了代谢拟除虫菊酯的酶的一些变化。

酯酶不同于具有具体特性和动力学参数的定位底物。一些酯酶有效剂的抑制活性经常是不同的。基于此，如果一种酯酶抑制剂可影响所给拟除虫菊酯的代谢，但不能说这种酯酶抑制剂与另一类或对另一拟除虫菊酯分子有相互作用。

因此，有效地抑制水解氯菊酯，氯氰菊酯的酶的杀虫剂溴丙磷并不影响拟除虫菊酯的活性，此活性是用赤拟谷盗，蛱蝶测定的 (Pestic Biochem.Physiol.,1980,14 81-85,Pestic.Sci.,1983 14 367-372)。

另一个相反结果的例子是杀虫剂毒死蜱在防治海灰翅夜蛾时，可作为氟氰菊酯 (flocitrinate) 和敌虫菊酯的增效剂，但对氯氰菊酯的毒性起拮抗作用 (BCPC Proceedings Vol.3 943)。防治相同品系的害虫时，久效磷，溴丙磷，谷硫磷和高灭磷可作为增效剂与氯氰菊酯，敌虫菊酯，溴氰菊酯在很宽范围内结合使用。下面是混用的例子：敌虫菊酯+谷硫磷，溴氰菊酯+谷硫磷，氯氰菊酯+二份溴丙磷 (hgytoparas itica 1986 14 / 21 / :101)，这些混合物显示出协同或拮抗作用。增效作用仅通过口服活性成份显示出来，点滴试验无结果。

预期这些混合物在解决田间抗性方面会有良好结果，其中在各种成份的活性之间可观察到负相关性。

没有完全检测的混合物之一是敌虫菊酯与谷硫磷的混合物，对蜘蛛 (Tetranychus urticae) 的负相关性的报道见自然 1979, 281: 298。两种活性成份按 1:1 组成的混合物对敏感的和有抗性的蜘蛛 (Pestic.Sci.1980 11: 600) 都有良好活性。

根据 DBP27 57 768，含氯菊酯作第一种活性成份，乙溴硫磷，毒死蜱，溴硫磷，马拉硫磷和地亚农作第二种活性成份的混合物在实验室中对普通敏感的家蝇 (Musca domestica) 显示出拮抗作用，但对于大量繁殖且有抗性的种群，具有更高数量级的 LD₅₀ 本质上显示出增效作用。对于属于鳞翅目类的西方云杉卷叶蛾，毒死蜱对溴氰菊酯按 10:1 混合时显示出增效作用，但对氯菊酯与敌虫菊酯显出拮抗作用 (J.Econ.Entomol.,1984,77 16-22)，然而对另一种鳞翅目害虫，(玉米螟) 氯菊酯与毒死蜱以很广的混合范围内组成的混剂都显示出明显的增效作用 (J.Econ.Entomol.,1982.,1982 75 28-30)。

对于敏感昆虫品系可观察到增效作用，对于已有抗性的昆虫品系可观察到拮抗作用。氯氰菊酯和久效磷对海灰翅夜蛾的作用可作为这种效果的一个实例来加以说明。(Med.Fac.Landboww.Rijksumv.Gent.50 / 26,1985,751)。

本说明书表中的缩写如下：

CIP = 氯氰菊酯 = α -氰基-3-苯氧苄基-3-(2, 2-二-氯乙烯基)-2, 2-二甲基-环丙烷-羧酸酯

CHX = 双顺双反“chinmix” = 在氯氰菊酯的异构体中，1R 顺 S+1S 顺 R 与 1R 反 S+1S 反 R 异构体的比例为 40:60。

TRX = 反式混合 = 在氯氰菊酯中，1R 反 S 与 1S 反 R 的比例为 40:60。

QUI = 喹恶磷 = O, O-二甲基-O-喹恶啉-2-基硫代磷酸酯

DIA = 地亚农 = O, O-二乙基-O-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯

TRIA = 三唑磷 = O, O-二乙基-O-1-苯基-1H-1, 2, 4-三唑-3-基硫代磷酸酯

MET = 杀扑磷 = S-2, 3-二氢-5-甲氧基-2-氧代-1, 3, 4-噻二唑-3-基-甲基-O, O-二甲基-二硫代磷酸酯

HEPT=庚虫磷=氯双环/3, 2, 0/庚-2, 6-二亚乙基三胺-6-基-二甲基-磷酸酯

PHOS=伏杀磷=S-6-氯-2, 3-二氢-2-氧代苯并噻唑-3-基-甲基-O, O-二乙基二硫磷酸酯

SF=增效因子

PBO=胡椒基丁醚

我们的发明是基于这种认识, 即通过采用已测定的氯氰菊酯有效成分的立体异构体它们的混合物, 根据试验用氯氰菊酯的立体异构体, 可以确定活性成份相互作用的方向和程度。现已发现如不改变混合比例, 则取决于所用的氯氰菊酯的立体异构体, 相同的混合物会具有相互作用的各种形式, 如增效, 相加或拮抗作用。

对所有异构体的拟除虫菊酯混剂的相互作用都已经测定过的拟除虫菊酯+磷酸酯的混剂尚未见公开报道。我们的实验见实例 1 至 4。

例 1 说明了三种氯氰菊酯异构体与噻嗪磷按 1:5 比例混合对家蝇的作用。根据所使用的异构体, 可观察到拮抗, 相加和增效作用。

通过将氯氰菊酯异构体与磷酸酯的比例变到 1:10, 则四种分别试验用异构体均可作为噻嗪磷的增效剂 (见表 2)。当含 4 种异构体的试验用双顺双反与噻嗪磷混合时, 可观察到相似的现象: 即通过增加磷酸酯的比例, 拮抗转变为相加作用, 两种活性成份比例从 1:10 开始转变成增效作用。含 8 种异构体的氯氰菊酯的作用差别很大, 当比例为 1:10-1:20 时, 显示出拮抗作用 (实例 2)。当与不同的杀虫剂和杀螨剂混合时, 含 8 种异构体的氯氰菊酯的一些异构体混合物显示出不同的作用。通过各种试验, 我们已看到, 与含 8 种异构体的氯氰菊酯比较, 通过选择较佳的混合比例一些氯氰菊酯异构体可以显示优良的增效作用。根据我们的试验, 尤其是这些混合物可得到满意的结果, 其中, 氯氰菊酯成份至少由 40%1R 顺 S 和 / 或 1R 反 S 异构体组成。

根据实例 2 数据, 得到下表。

噻嗪磷-结合物

氯氰菊酯 异构体 混合物	异构体 数 目	顺:反 比 例	1R 顺 S+1R 反 S 与其它异构体比例	LD ₅₀ /ng/家蝇 单独+Qui SF		
氯氰菊酯	8	40:60	25:75	11.0	14.1	0.78
反式混合	2	0:100	50:50	9.4	7.1	1.32
双顺双反	4	40:60	50:50	4.6	3.6	1.31
1R 顺 S+	2	50:50	100:0	2.3	1.6	1.44
1R 反 S						

本发明组合物含氯氰菊酯异构体混合物, 有机磷酸酯杀虫剂和选择性活化剂, 目的是杀灭节足害虫, 抑制它们的发展和繁殖, 干扰它们的行为和成长, 最终防止它们的破坏性。拟除虫菊酯混合物包括氯氰菊酯, 它至少含有 40%1R 顺 S 和 1R 反 S 异构体, 1R 顺 S:1S 顺 R:1R 反 S:1S 反 R 的较佳比例为 20:20:30:30-40:40:10:10, 1R 反 S 与 1S 反 R 的较佳比例为 40-60-100:0。

在组合物中氯氰菊酯与磷酸酯的混合比例在 1:1-1:99 之间变化, 较佳为 1:10-1:99 之间。

本发明组合物含磷酸酯杀虫剂和杀螨剂, 较好为磷酸, 硫代磷酸和二硫代磷酸。下面给

出一些它们的 E-ISO 名称，而不是它们的完整化学名称：

磷酸：磷胺，庚虫磷，杀虫畏，敌敌畏，敌百虫，烯虫磷

硫代磷酸：对硫磷，甲基对硫磷，杀螟松，地亚农，三唑磷，乙基虫螨磷，虫螨磷，内吸磷，速灭磷，啶嗪磷，倍硫磷，溴硫磷，绳毒磷，灭克磷，杀螟腈

二硫代磷酸：马拉硫磷，二嗪磷，安果，稻丰散，亚胺硫磷，杀扑磷，伏杀磷，乙丙硫磷

具体较佳的硫代磷酸选自啶嗪磷，地亚农，三唑磷，较佳的二硫代磷酸选自伏杀磷，杀扑磷，较佳磷酸选自庚虫磷。

新组合物的优点是不用改变活性就可达到显著的增效作用，并且使用的总的活性成份量降低了。因此使用含氯氰菊酯（含所有异构体）的磷酸酯混合物使环境的负荷和植物保护的費用都有降低。

良好的作用可通过混合物中各种成份的不同作用机制来解释。具有高脂溶性和快速作用的氯氰菊酯异构体选择性差，故能杀灭实验田中所有节足动物。磷酸酯则相反，它们首先杀灭所有吞食庄稼作食物的害虫，而对有用的节足动物的活性是低的。虽然实际上磷酸酯剂量是不到致死量的，但由于增效作用，本发明组合中氯氰菊酯剂量可显著降低，而且拟除虫菊酯对有用寄生虫的不良副作用降低了。总之，由于不到致死量的磷酸酯剂量不是口服给有用节足动物或仅间接给药的话，则它们对有用的节足动物只显示出很低的毒性作用。

根据本发明，用于防治农业害虫的较佳混合物含氯氰菊酯作活性成份，其中 1R 顺 S+1S 顺 R：1R 反 S+1S 反 R 对映异构体对比例为 55：45—25：75。如果该组合含 5—50%（重量）啶嗪磷，地亚农和 / 或伏杀磷及 0—10%（重量）胡椒基丁醚则更好。在这些情况中，含一种载体为芳香溶剂混合物的乳油是较佳的，较好的溶剂为烷基苯，如芳烃油溶剂 100，芳烃油溶剂 150。

本发明的组合物另一较佳应用领域是兽医领域。这些组合物最好含 1R 反 S 和 1S 反 R 对映异构体对，5—50%（重量）伏杀磷或 5—50%（重量）马拉硫磷和 0—10%（重量）胡椒基丁醚。兽用组合物最好是含芳香溶剂混合物作赋形剂的乳油，较好的芳香溶剂是烷基苯，与整个活性成份的比最好为 1：0.2—10。

该组合物可含离子表面活性剂作赋形剂，较好为 0.1—20%（重量）烷基—芳基—磺酸钙，非离子表面活性剂，较好为 0.5—40%（重量）含 10 摩尔环氧乙烷的烷基苯酚聚乙二醇醚和 / 或 0.5—40%（重量）的 tristiryl 苯酚乙氧基化物（EO = 20）和溶剂（较好为 = 甲苯或芳香溶剂混合物）。

通过将啶嗪磷或选择性啶磷 PBO 混合物溶于芳香族溶剂混合物可制得优良质量的乳油。在一些情况中专门的芳香族溶剂混合物可优先选用。表面活性剂烷基—芳基磺酸钙（10—40g/l）是优选的，非离子表面活性剂含 10 摩尔环氧乙烷的烷基苯酚聚乙二醇醚（50—100g/l）和 / 或 tristiryl 苯酚乙氧基化物（10—100g/l）（ED = 20）是优选的。对于伏杀磷混合物，二甲苯可由芳香族溶剂混合物或专门的芳香族溶剂（如芳烃油溶剂 100—150）取代。

如将活性成份溶于二甲苯或者芳香族溶剂混合物且可采用助溶剂正丁醇，则可制得透明溶液。为了制备水溶性透明溶液，可以采用用于乳油的表面活性剂混合物，但浓度要增加到 20—50%（重量）。

可通过苯的催化芳构化制备优选的芳香族溶剂混合物，其中芳香族量至少要达到 75%，实际上使用的是纯芳香烃。较好的产物如下：

芳烃油溶剂 100（99% 芳烃成份，90% C₉ 烷基苯）

芳烃油溶剂 150（99% 芳烃成份，85% C₁₀ 烷基苯）

Shellsol A, Aromasil H 和 Aromatcl 也适用。

下面的实例详细描述了本发明：

实施 1

将杀虫剂及其混合物作用于实验室培养的 3-5 天大小的雌家蝇 (*Musca domestica*) 成虫以测定杀虫效果。将 0.22 / μ l 活性成份滴到用 CO₂ 中等麻醉的家蝇背部上。溶剂使用正丁醇或 2-乙氧基乙醇。处理的家蝇置于普列克斯玻璃皿中，并用糖和水随意喂养。24 小时后计算杀灭的家蝇，杀灭比例用百分比表示。每个剂量，使用 20 只家蝇，做 2-4 次平行试验。实验在 3-5 种情况下重复。

根据在各组分本身的活性基础上计算出来的预期效果与所测定的效果之间的关系，可以得到混合的相互作用，如果测量的效果比预期的效果高，则各组分间的相互作用是增效的，如这两种效果相同，则相互作用是相加的，如测出的效果比较低，则相互作用是拮抗的。在各实例中，对于每一剂量预期效果和测出效果（均为百分比表示）之间的差别用共毒指数来表示。因此，上述正值表示增效活性，负值表示拮抗活性。

表 1 数据表明氯氰菊酯的一种纯异构体与啶嗪磷按不变的比例 1:5 混合显示出不同的作用。与顺式:反式比例或 1C 和 2C-不对称 C 原子的立体结构无关，可以看到相加作用 (1R 反 S)，拮抗作用 (1S 反 R) 和增效作用 (1R 顺 S)。

表 2 表明各种氯氰菊酯异构体与啶嗪磷按 1:10 比例混合显示出增效作用，但如按 1:5 混合则表现出各种作用 (表 1)。

实例 2

采用实例 1 中的方法测定了氯氰菊酯，双顺双反，反式混合和 1R 顺 S+1R 反 S (1:1) 氯氰菊酯异构体与啶嗪磷组成的混合物所产生的相互作用。结果见表 3。结果表明，与纯氯氰菊酯异构体相反，在拟除虫菊酯:磷酸酯为 1:10 或更高时，双顺双反，反式混合和 1R 顺 S+1R 反 S (1:1) 的混合物表现出明显的增效作用。含 8 种异构体的氯氰菊酯:啶嗪磷的比值为 1:10-1:20 时表现出拮抗作用。

当在 1:10 混合物中的啶嗪磷剂量不起作用时，由混合物测得的 LD 值除以单独测得的氯氰菊酯异构体混合物的 LD 值，可以得出增效作用的程度。表 4 表示通过概率分析 (Finney 1971) 从表 3 的数据计算得到的数值。

实例 6

在 40℃ 中，搅拌下将 10 克双顺双反溶于 475 克二甲苯中。在继续搅拌下，将 35 克烷基芳基磺酸钙及 80 克烷基芳基苯酚聚乙二醇醚 (10ED) 混合物加到该溶液中。然后将完全溶于 50% 二甲苯的 400g 啶嗪磷也加入。将本发明组合物溶于 Cipac D 水中之后 24 小时，得到稳定的乳剂，浓度为 0.2% (重量) - 5% (重量)。

实例 7

在 40℃ 将 20 克烷基芳基磺酸钙和 90 克 tristiryl-苯酚乙氧基化物 (20ED) 加到 80 克二甲苯中。400g 胡椒基丁醚也加到该溶剂中。在搅拌下将 10 克双顺双反缓慢溶于该溶液中。将搅拌下完全溶于 50% 二甲苯中的 400 克啶嗪磷加入。将本发明组合物溶于 Cipac D 水后 2 小时得到稳定的乳剂，浓度为 0.2%，1% 及 5% (重量)。

实例 8

将 100 克烷基芳基磺酸钙和 55 克烷基苯酚聚乙二醇醚 (10ED) 溶于 725 克芳烃由溶剂 100。于 20℃ 将 200 克伏杀磷加到该溶液中。该溶液加热至 40℃，将 10 克双顺双反溶于该溶液中。将本发明组合物溶于硬度 342 及 34.2ppm 的水中，得到浓度为 0.5%-4% (重量) 在 20℃，30℃ 4 小时之内令人满意的稳定乳剂。

实例 9

将 18 克烷基芳基磺酸钙和 60 克烷基苯酚聚乙二醇醚 (10ED) 溶于 512 克芳烃油溶剂 150。在室温将 400 克伏杀磷加到该溶液中。于 40℃ 溶解 10 克双顺双反，然后加入到该溶液中。将该组合物溶于 Cipac D 水中 2 小时后，得到稳定乳剂，组合物浓度 0.2%。

实例 10

将 20 克烷基芳基磺酸钙，70 克烷基苯酚聚乙二醇醚 (10ED) 和 10 克 tristiryl 苯酚乙氧基化物 (20ED) 溶于 440 克 Aromatol (芳香溶剂混合物) 中。于 20℃ 将 200 克伏杀磷加到该溶液中。在搅拌下将 250 克胡椒基丁醚加入该混合物中，然后在 40℃，缓慢搅拌下加入 10 克双顺双反。由 Cipac 法检测乳剂的稳定性，结果表明所得乳剂是稳定的。

实例 11

将 15 克烷基芳基磺酸钙，20 克烷基苯酚聚乙二醇醚 (15ED)，70 克 tristiryl 苯酚乙氧基化物 (20ED) 溶于 85 克 Aromatol (芳香溶剂混合物)。将 400 克胡椒基丁醚加到该溶液中。于 40℃ 将 400 克伏杀磷加到该混合物中，接着加入 10 克双顺双反。将该混合物溶于 Cipac D 水中 2 个半小时后，得到浓度为 0.2%，1%，5% 的稳定乳剂。

实例 12

将 10 克烷基芳基磺酸钙，60 克烷基苯酚聚乙二醇醚 (15ED)，20 克 tristiryl 苯酚乙氧基化物 (20ED) 加到含 50% 二甲苯的 400 克喹噁磷中。于 40℃ 缓慢搅拌下将 10 克双顺双反溶解。然后加入 400 克溶解的胡椒基丁醚。在继续搅拌下加入 20 克正丁醇和 80 克水。通过 Cipac 法测定由透明液得到的乳剂是稳定的。

实例 13

混合 200 克胡椒基丁醚和 60 克芳烃油溶剂 100。然后将 150 克 tristiryl 苯酚乙氧基化物 (20ED) 15 克烷基苯酚聚乙二醇醚 (18ED) 和 5 克烷基芳基磺酸钙加到该混合物中。于 20℃ 加入 200 克伏杀磷，接着在 40℃ 将 10 克双顺双反溶于该溶液中。将该溶液冷却到 20℃，然后加入 50 克正丁醇和 300 克水。将透明液置于 Cipac D 水中 14 小时后得到浓度为 0.2% (重量) 和 1% 的稳定乳剂。

实例 14

将 5 克双顺双反溶于含 50% 二甲苯的 200 克伏杀磷中。将 450 克 Wessalon S (有较大表面的合成硅酸) 加到流化干燥器中，再将一双层研磨器放在流化干燥的流化床上。进口温度为 80℃，以 300ml/小时流速研磨双顺双反。当研磨完毕时，用热空气将二甲苯从 Wessalon S 中除去。

待放在 Wessalon S 上的双顺双反和喹噁磷的混合物干燥后倒入容量为 3 升的粉末均化器中。在搅拌下按顺序添加 320 克 neuburg 石炭石，60 克 Dispersogen A (萘磺酸与甲醛的缩合物) 和 20 克 Nwtzer IS (脂肪族磺酸的钠盐)。当所有成份添加完后，继续均化 20 秒。粉末混合物用空气研磨机研磨成 10/μm 大小微粒。按 CIPAC 法测定的浮动性：86%。润湿时间：20 秒。

实例 15

将 5 克双顺双反溶于含 100 克喹噁磷的 50% 二甲苯溶液中。将该二甲苯溶液加到 400 克 Wessalon S 载体中，按实例 1 所述流化方法研磨。干燥的混合物倒入实例 1 所述的均化器中，然后加入 465 克 neuburg 石炭石，60 克 Dispersogen A 和 20 克 Nwtzer IS，一起均化。得到的粉末混合物用空气研磨机研磨成小于 10/μm 的微粒。按 CIPAC 法测定的浮动性：82%。吸湿时间：18 天。

实例 16

将 100 克胡椒基丁醚溶于 100 克喹噁磷的 50% 二甲苯溶液中。将 5 克双顺双反加到该溶液中，继续搅拌该混合物直到完全溶解。将该二甲苯溶液加到 450 克 Wessalon S 载体上

并干燥。干燥的预混合物是 Wessalon S 并将其干燥。干燥的预混合物倒入均化器，在搅拌下加入 195 克 neuburg 石炭石，70 克 Dispersogen A 和 30 克 Netzer IS。均化产物在空气研磨机中研磨。根据 CIPAC 法测定产物的浮动性：85%。吸湿时间：22 天。

实例 17

将 50 克胡椒基丁醚溶于 100 克喹吖啶的 50%二甲苯溶液中。搅拌下加入 5 克双顺双反并继续搅拌直到完全溶解。二甲苯溶液加到实例 1 所述的流动干燥器中的 400 克 Wessalon S 载体上，然后干燥。干燥的粉末混合物置于均化器中，添加 395 克 neuburg 石炭石，70 克 Dispersogen A 和 30 克 Netzer IS。研磨产物。根据 CIPAC 法测定产物的浮动性：83%。吸湿时间：22 天。

实例 18

将 5 克双顺双反溶于 150ml(1:1) 二甲苯：氯仿混合物中。加入 100 克伏杀磷。该溶液加到 400 克 Wessalon S 上通过实例 1 所述流化方法研磨，接着通过干燥除去二甲苯和氯仿。将干燥的粉末混合物置于均化器中，添加 250 克 neuburg 石炭石，70 克木质磺酸钠和 25 克 Atlox4995 (乙氧化烷基醚)，均化的粉末混合物在空气研磨机中研磨成小于 $10/\mu\text{m}$ 的微粒。根据 CIPAC 法测定所得产物的浮动性：95%。吸湿时间：7 秒。

实例 19

根据实例 5，将 5 克双顺双反和 50 克伏杀磷溶于 75ml 二甲苯-氯仿混合物中。该溶液完全溶解后，加到流化器中的 400 克 Wessalon S 载体上，然后干燥。干燥的粉末混合物置于均化器中，添加 390 克 neuburg 石炭石，60 克木质磺酸钠和 20 克 Atlox 4995。完全均化的粉末混合物在空气研磨器研磨。根据 CIPAC 法测定产物的浮动性：95%。吸湿时间：15 秒。

实例 20

根据实例 5，将 5 克双顺双反，100 克胡椒基丁醚，50 克伏杀磷溶于 100ml 二甲苯和氯仿混合物中。上面溶液通过实例 1 的流化过程加到 450 克 Wessalon S 上，通过干燥除去溶剂。干燥的混合物置于粉末均化器中，并添加 190 克 neuburg 石炭石，75 克木质磺酸钠和 30 克 Atlox4873 (乙氧化烷基醚)，均化的粉末混合物在空气研磨机中研磨。根据 CIPAC 法测定所得产物的浮动性：86%。吸湿时间：18 秒。

实例 21

根据实例 5，将 50 克胡椒基丁醚，5 克双顺双反和 50 克伏杀磷溶于 100ml 二甲苯和氯仿混合物中。该溶液通过实例 1 的所述流化过程加到 400 克 Wessalon S 上，通过干燥除去溶剂。干燥的混合物置于粉末均化器中，添加 305 克 neuburg 石炭石，65 克木质素磺酸钠，25 克 Atlox4873 (乙氧化烷基醚)。均化的粉末混合物在空气研磨机中研磨。根据 CIPAC 法测定所得产物的浮动性：89%。吸湿时间：19 秒。

表1 采用点滴方法测量氯氰菊酯异构体和啮恶磷
对家蝇 (*Musca domestica*) 的作用拟除虫
菊酯：磷酸酯 = 1 : 5

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的效果 (%)			预期效果 (%)	共毒指数 (%)
1R反S	QUI*	R反S	QUI	1R反S+QUI	(%)	数 (%)
1 : 5						
死 亡 率						
0.93	5	0	0	0	0	-
1.56	8	0	0	0	0	-
2.59	13	20	0	15	20	- 5
4.32	22	30	0	30	30	0
7.20	36	65	0	60	65	+ 5
12.00	60	90	0	90	90	0
1R顺S QUI 1R顺S QUI 1R顺S+QUI						
1 : 5						
0.35	2	0	0	0	0	0
0.50	3	5	0	10	5	+ 5
0.72	4	15	0	25	15	+10
1.03	5	35	0	40	35	+ 5
1.47	7	45	0	60	45	+15
2.10	11	70	0	75	70	+ 5
3.0	15	90	0	100	90	+10

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的效果 (%)			预期效果 (%)	共毒指数 (%)
IS反R	QUI	IS反R	QUI	IS反R+QUI		
48	240	0	15	0	15	-15
67	343	0	25	10	25	-15
98	490	0	45	25	45	-20
140	700	0	60	40	60	-20
200	1000	10	75	65	85	-20

x

喹恶磷剂量为整数。

表2 通过点滴方法测定氯氰菊酯异构体和啶恶磷
对家蝇的作用
拟除虫菊酯：磷酸酯 = 1 : 10

剂量 (ngx 家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性 (%)	共毒指数 (%)
IR反S	QUI	IR反S	QUI	IR反S+QUI		
1 : 10						
死 亡 率						
1.56	17	0	0	10	0	+10
2.59	26	20	0	40	20	+20
4.32	43	30	0	70	30	+40
7.20	72	65	0	90	65	+25
12.00	120	90	0	100	90	+10
IR顺S QUI IR顺S QUI IR顺S+QUI						
1 : 10						
0.35	4	0	0	5	0	+ 5
0.50	5	5	0	25	5	+20
0.72	7	15	0	35	15	+20
1.03	10	35	0	50	35	+15
1.47	15	45	0	75	45	+30
2.10	21	70	0	85	70	+15
3.00	30	90	0	100	90	+10

剂量 (ngx 家蝇 ⁻¹)		测得的效果 (%)			预期效果 (%)	共毒指数 (%)
IS反R	QUI	IS反R	QUI	IS反R+QUI		
1 : 10						

11.8	118	0	0	10	0	+10
16.8	168	0	0	20	0	+20
24.0	240	0	15	35	15	+20
34.3	343	0	25	55	25	+30
49.0	490	0	45	70	45	+25
70.0	700	0	60	80	60	+30
100.0	1000	0	75	100	75	+25

IS顺R	QUI	IS顺R	QUI	IS顺R+QUI
1 : 10				

11.8	118	0	0	15	0	+15
16.8	168	0	0	25	0	+25
24.0	240	0	15	40	15	+25
34.3	343	0	25	60	25	+35
49.0	490	0	45	75	45	+30
70.0	700	0	60	90	60	+30
100.0	1000	0	75	100	75	+25

表4 通过点滴方法检测氯氰菊酯异构体混合物和
喹恶磷对家蝇(*Musca olomertica*) 的作用

拟除虫菊酯：喹恶磷 = 1 : 10

氯氰菊酯 异构体混合物	单体		混合物		增效系数	
	LD ₅₀	LD ₉₅	LD ₅₀	LD ₉₅	LD ₅₀	LD ₉₅
氯氰菊酯	11.0	36.7	14.1	58.1	0.78	0.63
反式混合	9.4	25.5	7.1	23.1	1.32	1.10
双顺双反	4.6	21.9	3.5	16.8	1.31	1.30
1 R顺 S+1 R反 S ^x	2.3	8.4	1.6	4.7	1.44	1.79

x

1 : 1 混合

表3 按不同的混合比，点滴测量的各种氯氰菊酯
异构体混合物和喹恶磷对家蝇(*Musca*
domestica) 的作用

剂量(ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性(%)			预期活性	共毒指
CIP	QUI	CIP	QUI	CIP+ QUI	(%)	数 %
死亡率						
1:10						
3.35	34	5	0	0	5	- 5
4.80	48	10	0	10	10	0
6.86	69	30	0	20	30	-10
9.80	98	45	0	35	45	-10
14.00	140	60	0	50	60	-10
20.00	200	80	0	65	80	-15
1:20						
3.35	67	5	0	0	5	- 5
4.80	96	10	0	0	10	-10
6.86	138	30	0	20	30	-10
9.80	196	45	0	40	45	- 5
14.00	280	60	15	65	75	-10
20.00	400	80	35	90	100	-10

剂量(ngx家蝇^{-1})		测得的活性(%)				预期活性	共毒指
CHX	QUI	CHX	QUI	CHX+	QUI	(%)	数 %
1:5							
1.18	6	10	0	0	10	10	-10
1.68	8	15	0	10	15	15	-5
2.40	12	25	0	15	25	25	-10
3.43	17	35	0	25	35	35	-10
4.90	25	50	0	45	50	50	-5
7.00	35	70	0	60	70	70	-10
10.00	50	80	0	70	80	80	-10
1:10							
1.18	12	10	0	15	10	10	+5
1.68	17	15	0	25	15	15	+10
2.40	24	25	0	35	25	25	+10
3.43	34	35	0	45	35	35	+10
4.90	49	50	0	55	50	50	+5
7.00	70	70	0	80	70	70	+10
10.00	100	80	0	90	80	80	+10

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)				预期活性	共毒指
CHX	QUI	CHX	QUI	CHX+	QUI	(%)	数 %
1:20							
0.82	16	0	0	15	0	0	+15
1.18	24	10	0	25	10	10	+15
1.68	34	15	0	40	15	15	+25
2.40	48	25	0	50	25	25	+20
3.43	69	35	0	70	35	35	+35
4.90	98	50	0	85	50	50	+25
7.00	140	70	0	100	70	70	+30
10.00	200	80	0	100	80	80	+20

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性	共毒指
IR顺S + IR反S	QUI	IR顺S + IR反S	QUI	IR顺S + QUI + IR反S	(%)	数 %

死 亡 率

1:10

0.82	8	5	0	15	5	+10
1.18	12	20	0	35	20	+15
1.68	17	35	0	50	35	+15
2.40	24	55	0	70	55	+25
3.43	34	70	0	90	70	+20
4.90	49	80	0	100	80	+20

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性	共毒指
TRX	QUI	TRX	QUI	TRX+ QUI	(%)	数 %

1:10

3.43	34	5	0	15	5	+10
4.90	49	15	0	35	15	+20
7.0	70	30	0	45	30	+15
10.0	100	55	0	70	55	+15

x

三唑磷剂量四舍五入取整数。

实例3

采用实例1 中方法检测双顺双反与一些磷酸酯组成的混合物所产生的作用，结果表明：当拟除虫菊酯：磷酸酯为1：10或更大时，即双顺双反与地亚农，三唑磷，杀扑磷和庚虫磷按此比例混合时，可看到增效作用。

表5 通过点滴方法检测双顺双反与有机磷酸酯杀虫剂组成的混合物对家蝇 (*Musca domestica*) 的作用

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性	共毒指数
CHX	DIA	CHX	DIA	CHX+DIA	(%)	%
1:10						
0.57	6	0	0	5	0	+5
0.82	8	0	0	10	0	+10
1.18	12	0	0	20	0	+20
1.88	19	5	0	25	5	+20
2.40	24	10	0	40	10	+30
3.43	34	25	0	50	25	+25
4.90	49	45	0	70	45	+25
7.00	70	70	0	90	70	+20
10.00	100	85	0	100	85	+15

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性	共毒指
CHX	TRIA	CHX	TRIA	CHX+TRIA	(%)	数 %

1:10						
0.82	8	0	0	5	0	+ 5
1.18	12	0	0	10	0	+10
1.88	19	5	0	20	5	+15
2.40	24	10	0	30	10	+20
3.43	34	25	0	60	25	+35
4.90	49	45	0	70	45	+25
7.00	70	70	0	95	70	+15
10.00	100	85	0	100	85	+15

CHX	TRIA	CHX	TRIA	CHX+TRIA
-----	------	-----	------	----------

1:50						
0.57	29	0	0	5	0	+ 5
0.82	41	0	0	15	0	+15
1.18	59	0	0	20	0	+20
1.88	94	5	0	35	5	+30
2.40	120	10	0	50	10	+40
3.43	172	25	0	70	25	+45
4.90	245	45	5	85	50	+35
7.00	350	70	25	100	95	+ 5
10.00	500	85	45	100	100	-

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性	共毒指
CHX	MET	CHX	MET	CHX+MET	(%)	数 %

1:10

0.82	8	0	0	5	0	+ 5
1.18	12	0	0	10	0	+10
1.88	19	5	0	30	5	+25
2.40	24	10	0	50	10	+40
3.43	34	25	0	65	25	+40
4.90	49	45	0	70	45	+25
7.00	70	70	0	90	70	+20
10.00	100	85	0	100	85	+15

CHX	HEPT	CHX	HEPT	CHX+HDPT
-----	------	-----	------	----------

1:5

1.88	9	5	0	0	5	- 5
2.40	12	10	0	5	10	- 5
3.43	17	25	0	20	25	- 5
4.90	25	45	0	45	45	0
7.00	35	70	0	65	70	- 5
10.00	50	85	0	75	85	-10

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性 (%)			预期活性	共毒指
CHX	HEPT	CHX	HEPT	CHX+HEPT	(%)	数 %

1:20

0.82	16	0	0	5	0	+ 5
1.18	24	0	0	20	0	+20
1.88	38	5	0	30	5	+25
2.40	48	10	0	50	10	+40
3.43	69	25	0	65	25	+40
4.90	98	45	0	75	45	+30
7.00	140	70	0	90	70	+20
10.00	200	85	10	100	95	+ 5

CHX MET CHX MET CHX+ MET

1:20

0.57	11	0	0	0	0	0
0.82	16	0	0	5	0	+ 5
1.18	24	0	0	20	0	+20
1.88	38	5	0	35	5	+30
2.40	48	10	0	60	10	+50
3.43	69	25	0	70	25	+45
4.90	98	45	0	85	45	+40
7.00	140	70	0	100	70	+30
10.00	200	85	10	100	95	+ 5

实例4

在与实例1 相似的技术条件下，测定对由田野收集来的马铃薯甲虫(*L. decemlineata*) 的成虫的杀灭效果，结果见表6 。

表6 杀虫剂混合物对马铃薯甲虫(*L. decemlineata*)
成虫的杀灭效果。

拟除虫菊酯：磷酸酯= 1 : 10

剂量 (ngx家蝇 ⁻¹)		测得的活性(%)			预期活性	共毒指
CHX	QUI	CHX	QUI	CHX+ QUI	(%)	数 %
死 亡 率						
50	500	80	10	100	90	+10
25	250	60	0	75	60	+15
12.5	125	40	0	60	40	+20
6.25	62.5	20	0	35	20	+15
3.125	31.25	10	0	20	10	+10
TRX QUI TRX QUI TRX+ QUI						
50	500	65	10	35	75	+10
25	250	30	0	60	30	+30
12.5	125	0	0	25	0	+25

剂量(ngx家蝇^{-1})		测得的活性(%)				预期活性	共毒指
CHX	PHL	CHX	PHL	CHX+	PHL	(%)	数 %
50	500	80	0	95	80	80	+15
25	250	60	0	70	60	60	+10
12.5	125	40	0	55	40	40	+15
6.25	62.5	20	0	30	20	20	+10
3.125	31.25	10	0	15	10	10	+ 5

实例5

如实例1，检测了各种剂量的胡椒基丁醚和双顺双反与啮恶磷(1 : 10)组成的混合物的杀虫活性。结果见表7。

表7 点滴检测不同比例的胡椒基丁醚对双顺双反
与啮恶磷(1 : 10)组成的混合物杀灭家蝇
(*Musca domestica*)活性的影响

剂量(ngx家蝇) CHX+ QU I	测得的活性(%)*				增加的活性(%)*		
	(1)	(2)	(3)	(4)	(2)	(3)	(4)
	死 亡 率						
1.18 + 12	15	15	20	25	+ 0	+ 5	+10
1.68 + 17	25	30	35	40	+ 5	+10	+15
2.40 + 24	35	45	50	65	+10	+15	+30
3.43 + 34	45	65	70	75	+20	+25	+30
4.90 + 49	55	75	85	90	+20	+30	+35
7.00 + 70	80	90	95	100	+10	+15	+20
10.00 + 100	90	95	100	100	+ 5	+10	+10

*

符号: (1) CHX+ QU I 纯的

(2) CHX+ QU I+ PBO, CHX: PBO= 1 : 2

(3) CHX+ QU I+ PBO, CHX: PBO= 1 : 4

(4) CHX+ QU I+ PBO, CHX: PBO= 1 : 8