



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104470356 B

(45)授权公告日 2017.10.31

(21)申请号 201380037492.5

J·贝尔尼 简-卢克·海因里希

(22)申请日 2013.05.14

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104470356 A

代理人 侯婧 钟守期

(43)申请公布日 2015.03.25

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
12168250.4 2012.05.16 EP

A01N 25/04(2006.01)

A01N 25/18(2006.01)

A01N 25/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.13

A01N 25/34(2006.01)

A01N 53/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/059917 2013.05.14

(56)对比文件

CN 101448394 A,2009.06.03,

FR 992736 A,1951.10.22,

GB 727577 A,1955.04.06,

CN 1452864 A,2003.11.05,

CN 1087228 A,1994.06.01,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/171199 DE 2013.11.21

(73)专利权人 拜尔农作物科学股份公司
地址 德国蒙海姆

审查员 王克双

(72)发明人 J·基里斯特拉 F·阿克里

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

油包水型(W/O)杀虫制剂

(57)摘要

本发明涉及一种油包水型(W/O)杀虫制剂,其包含至少一种杀虫活性成分和至少一种燃烧盐,以及涉及该制剂的制备方法。本发明的制剂特别适合在借助常规施用方法的经济的一步法中来处理合适的载体,尤其是纸载体。此外,本发明涉及通过采用本发明制剂处理载体而制备的可熏烧的杀虫产品。

1. 油包水型 (W/O) 制剂, 其包含

- a) 至少一种在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的表面活性乳化体系,
 - b) 至少一种非水溶剂,
 - c) 至少一种燃烧盐,
 - d) 至少一种杀虫活性物质,
- 以及
- e) 水;

其中所使用的至少一种表面活性乳化体系为HLB值为2至10的非离子表面活性剂, 或所使用的乳化体系为作为一价或多价阳离子的盐的形式的离子表面活性剂;

其中所述燃烧盐选自硝酸盐, 且

其中所述杀虫活性物质选自拟除虫菊酯。

2. 根据权利要求1的油包水型制剂, 其特征在于, 所述乳化体系选自烷基酚乙氧基化物、链烷醇乙氧基化物、烷基胺乙氧基化物、脱水山梨醇酯及其乙氧基化物、蓖麻油乙氧基化物、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物、链烷醇/环氧丙烷/环氧乙烷共聚物、聚甘油、聚甘油酯, 或所述乳化体系选自烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、芳基醚磺酸盐、木素磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、磺基琥珀酸盐、脂肪族和芳香族磷酸酯、烷氧基化磷酸酯、烷基羧酸盐和聚羧酸盐; 在每种情况下, 作为多价阳离子的盐的形式。

3. 根据权利要求1或2的油包水型制剂, 其特征在于, 存在至少一种其他额外的非离子表面活性剂, 该表面活性剂的HLB值为8至18。

4. 根据权利要求1或2的油包水型制剂, 其特征在于, 所述杀虫活性物质为拟除虫菊酯。

5. 根据权利要求1或2的油包水型制剂, 其特征在于, 所述燃烧盐为硝酸钾。

6. 根据权利要求1或2的油包水型制剂, 其特征在于, 所述制剂还包含至少一种着色剂和/或至少一种芳香剂。

7. 权利要求1至6之一的油包水型制剂用于处理载体的用途。

8. 采用权利要求1至6之一的油包水型制剂处理过的载体。

9. 根据权利要求8的载体, 其特征在于, 所述载体为纸载体。

10. 用于制备权利要求1至6之一的油包水型制剂的方法, 其包括以下步骤:

a) 将至少一种燃烧盐溶解于水中,

b) 将至少一种杀虫活性物质和至少一种在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的乳化体系溶解于至少一种非水溶剂中,

c) 将步骤b) 的溶液和步骤a) 的溶液混合;

其中乳化体系为HLB值为2至10的非离子表面活性剂, 或所使用的乳化体系为作为一价或多价阳离子的盐的形式的离子表面活性剂;

其中所述燃烧盐选自硝酸盐, 且

其中所述杀虫活性物质选自拟除虫菊酯。

11. 可熏烧的杀虫产品, 其包含

a) 载体,

b) 至少一种乳化体系, 该乳化体系在每种情况下在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l,

- c) 至少一种燃烧盐,
- d) 至少一种杀虫活性物质,
- 以及
- e) 水;

其中乳化体系为HLB值为2至10的非离子表面活性剂,或所使用的乳化体系为作为一价或多价阳离子的盐的形式的离子表面活性剂;

其中所述燃烧盐选自硝酸盐,且

其中所述杀虫活性物质选自拟除虫菊酯。

12. 制备权利要求8、9的载体或权利要求11的可熏烧的杀虫产品的方法,其特征在于,采用权利要求1至6之一的油包水型制剂处理载体。

13. 根据权利要求12的方法,其特征在于,采用权利要求1至6之一的油包水型制剂印刷所述载体。

14. 根据权利要求13的方法,其特征在于,借助凹版印刷法在一步法中采用权利要求1至6之一的油包水型制剂印刷载体。

油包水型 (W/O) 杀虫制剂

[0001] 本发明涉及一种包含至少一种杀虫活性物质和至少一种燃烧盐 (burning salt) 的油包水型 (W/O) 杀虫制剂, 以及该制剂的制备方法。本发明的制剂特别适合在借助常规施用方法的经济的一步法中处理合适的载体 (supports), 尤其是纸载体 (paper supports)。此外, 本发明涉及可通过用本发明的制剂处理载体而制备的可熏烧的 (smoulderable) 杀虫产品。

[0002] US-A-2009/0163582描述了一种油包水型 (W/O) 制剂, 其中, 聚甘油脂肪酸酯或脱水山梨醇脂肪酸酯被用作乳化剂, 农药例如拟除虫菊酯 (pyrethroid) 被用作活性物质, 乙酰基酯、甲基酯、乙酰基柠檬酸三丁酯、石蜡油 (white mineral oil) 或它们的组合被用作溶剂。针对最终用户, 该制剂采取气溶胶制剂的形式。

[0003] WO-A-2007/131679描述了一种浸渍有杀虫活性物质的纸。这种纸是通过两步法制备的, 其中, 首先将纸用6%硝酸钾水溶液预处理, 然后干燥, 然后, 在另一步骤中用活性物质溶液浸渍。WO-A-2007/131679没有公开任何可通过一步法尤其是采用杀虫活性物质和硝酸钾盐来处理纸的制剂。

[0004] WO-A-2011/092722描述了一种浸渍有杀虫活性物质的纸, 该纸也是通过两步法制备的。与WO-A-2007/131679中的方法类似, 首先用硝酸钾处理纸, 然后干燥, 然后用活性物质浸渍。

[0005] 本发明的目的是提供一种制剂, 其对杀虫活性物质 (即, 例如拟除虫菊酯) 和燃烧盐而言是化学物理稳定的, 并因此特别适用于处理载体例如纸。优选地, 该制剂旨在使以经济和工业上稳健的一步法来处理载体成为可能。在该一步法中, 将本发明制剂所需的施用重量在一个工艺步骤中施用于载体上, 以便此后该载体以充分且均匀分布的方式含有功能性制剂组分例如活性物质和燃烧盐。

[0006] 现有技术中所描述的制剂不适合实现此目的。具体而言, 不可能采用这些已知制剂将杀虫活性物质和所需的燃烧盐一起结合在一种制剂中, 并将该结合物用于本发明的目的。特别是, 这些制剂缺乏足够的化学物理稳定性 (易聚结和乳状液分层), 缺乏对本发明所需目而言必需的流变性质, 和/或不能简单地适应用于将制剂施用于合适载体的传统机器和方法。

[0007] 出人意料地, 现已发现所述目的可通过一种油包水型 (W/O) 制剂实现, 其包含

[0008] a) 至少一种在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的表面活性乳化体系,

[0009] b) 至少一种非水溶剂,

[0010] c) 至少一种燃烧盐,

[0011] d) 至少一种杀虫活性物质,

[0012] 以及

[0013] e) 水。

[0014] W/O制剂通常描述多相系统, 其中水相分散在连续的油相中。在本文中, 表述“油”是水不溶性液体和与水或盐水溶液混合引起相分离的溶剂的总称。实例为脂肪族和芳香族溶剂、植物油和动物油及它们的衍生物、芳香剂 (fragrances) 或它们的混合物。

[0015] 在实验术语中,W/O制剂和O/W制剂之间通过测定比导电率来区分。具有5重量%及更高盐浓度的盐水溶液通常具有在mS/cm范围内的高的比导电率,而脂肪族和芳香族溶剂的比导电率通常在 μ S/cm范围内或以下。因此,当含有燃烧盐的制剂的比导电率总计小于0.1mS/cm时,其在实验上被归类为W/O制剂。因此,在室温(20 $^{\circ}$ C)下测量的本发明的W/O制剂的导电率优选小于0.1mS/cm。

[0016] 适用用作本发明的W/O制剂的至少一种表面活性乳化体系的表面活性乳化剂为在每种情况下在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的那些表面活性乳化剂(溶解度是在20 $^{\circ}$ C下通过常规方法测定的)。

[0017] 在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的合适的表面活性乳化体系优选为非离子表面活性乳化剂(也称为非离子表面活性剂),其HLB值为约2至约10,优选2至10,更优选约2至约8,优选2至8,特别优选约3至约6,优选3至6。可根据本发明使用的一些表面活性剂列举于例如Kirk-Othmer,"Encyclopedia of Chemical Technology",第3版,1979年,第8卷,第913页中。

[0018] HLB值(HLB=亲水亲油平衡)是由W.C.Griffin(J.Soc.Cosmetic Chemists,1,311(1949))定义的经验值,其表达乳化剂(特别是非离子表面活性剂)的两亲性。最低的HLB值被指定为具有最低亲水性的表面活性剂。确定HLB值的方法是现有技术中已知的,并且任何此类方法均可用于确定HLB值。用于确定HLB值的HLB系统和方法的说明在"The HLB-System:a time saving guide to emulsifier selection",ICI Americas Inc.,Wilmington,Delaware,1976中有描述。

[0019] 适合本发明的非离子表面活性乳化剂特别优选选自:烷基酚乙氧基化物、链烷醇乙氧基化物、烷基胺乙氧基化物、脱水山梨醇酯(例如司盘(Span)系列)及其乙氧基化物(例如吐温(Tween)系列)、蓖麻油乙氧基化物、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物、链烷醇/环氧丙烷/环氧乙烷共聚物、聚甘油和聚甘油酯。

[0020] 非离子表面活性剂的亲水/亲油平衡(HLB)可通过改变乙氧基化的程度而调整。

[0021] 可用于本发明的W/O制剂的非离子表面活性乳化剂的实例为(名单的顺序为:商品名,HLB值,制造商):Brij 52POE-(2)-十六烷醇,5.3,Croda;Brij 72POE-(2)-十八烷醇,4.9,Croda;Brij 92V POE-(2)-油醇,4.9,Croda;Disponil TA,1.3,Cognis;司盘20脱水山梨醇单月桂酸酯,8.6,Croda;司盘40脱水山梨醇单棕榈酸酯,6.7,Croda;司盘60脱水山梨醇单硬脂酸酯,4.7,Croda;司盘80脱水山梨醇单油酸酯,4.3,Croda;司盘85,脱水山梨醇三油酸酯,1.8,Croda;Hostacerin SF0,3-4,Clariant;**AGNIQUE**[®] FOH 70C-2E0 (Synative 3370) Cognis;Dehypon OCP 502,Cognis;Dehypon OCP 503,Cognis;**AGNIQUE**[®] FOH 90C-5,4.9,Cognis;**AGNIQUE**[®] FOH 90C-3,6.6,Cognis;**AGNIQUE**[®] FOH 50C-4,9,Cognis;Genapol 0 020,5,Clariant;Atlox 4912,5-6;Atlox 4914,5-7,Emulsogen V 1816,6,Clariant;Emulsogen V 1816-1,8,Clariant;Genapol PF 10,2,Clariant;Genapol PF 20P,4,Clariant;Genapol PF 40,6,Clariant;Genapol 2822,6,Clariant;Genapol 3970,3,Clariant;Agrimer AL 25,3-5,ISP;Agrimer AL 23,9-11,ISP;Agrimer AL 31,7-8,ISP;Agrimer VA-3,4-7,ISP;**LAMEFORM**[®] TGI,Cognis;Monomuls 90-018,Cognis;**DEHYMULS**[®] PGPH,Cognis;Hostacerin

DGI,5,Clariant;GW 1250 (HLB 5),5,Evonik。

[0022] 适合本发明的表面活性乳化体系还可以是在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l(溶解度是在20℃下使用传统方法测得的)的离子表面活性剂。

[0023] 用于乳化体系的离子表面活性剂优选选自以下的阴离子表面活性剂:烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、芳基醚磺酸盐、木素磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、磺基琥珀酸盐、脂肪族和芳香族磷酸酯、烷氧基化磷酸酯、烷基羧酸盐和聚羧酸盐;在每种情况下作为与一价或多价阳离子的盐的形式(例如碱金属盐、碱土金属盐、铵盐)或与阳离子表面活性剂(例如来自AkzoNobel的Armeen®系列的脂肪族伯胺、仲胺和叔胺)一起使用。

[0024] 用于乳化体系的阴离子表面活性剂特别优选选自:脂肪醇硫酸盐、烷基芳基磺酸盐或木素磺酸盐;在每种情况下,作为与一价或多价阳离子的盐的形式。

[0025] 在每种情况下,阴离子表面活性剂优选作为与多价阳离子的金属盐(例如钙盐、镁盐、铝盐和铁盐)的形式存在于本发明的制剂中。

[0026] 优选使用的多价阳离子的盐为碱土金属盐,甚至更优选钙盐。

[0027] 在本发明的另一优选实施方案中,用于所述制剂的至少一种W/O制剂用乳化体系选自:烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、芳基醚磺酸盐、木素磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、磺基琥珀酸盐、脂肪族和芳香族磷酸酯、烷氧基化磷酸酯、烷基羧酸盐和聚羧酸盐;在每种情况下作为与多价阳离子的盐的形式,优选碱土金属盐,甚至更优选钙盐。

[0028] 这种乳化体系的实例为烷基芳基磺酸盐CALSOGEN®4814(Clariant)和NANSA EVM 70/2E(Huntsmann)的钙盐、乳化剂1371A(Clariant),以及例如宽范围脂肪酸的钙皂、镁皂和铝皂(例如来自Peter Greven Fett-Chemie GmbH&Co.KG的Liga calciumstearate CPR-5、Ligamed MF-2-V和Ligastar ALG-V)。

[0029] 在本发明的另一优选实施方案中,用于所述制剂的至少一种W/O制剂用乳化体系为:选自烷基酚乙氧基化物、链烷醇乙氧基化物、烷基胺乙氧基化物、脱水山梨醇酯及其乙氧基化物、蓖麻油乙氧基化物、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物、链烷醇/环氧丙烷/环氧乙烷共聚物、聚甘油、聚甘油酯的非离子表面活性剂;或选自烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、芳基醚磺酸盐、木素磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、磺基琥珀酸盐、脂肪族和芳香族磷酸酯、烷氧基化磷酸酯、烷基羧酸盐和聚羧酸盐的乳化体系;在每种情况下作为多价阳离子的盐的形式。

[0030] 通常,W/O制剂包含0.1至15重量%、优选0.5至10重量%、更优选1.5至5重量%的至少一种在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的表面活性乳化体系。

[0031] 在本发明的一优选实施方案中,除上面描述的表面活性乳化剂体系之外,本发明的油包水型制剂还包含至少一种其他额外的非离子表面活性剂,该其他表面活性剂的HLB值为约8至约18,优选8至18,更优选约10至约16,优选10至16,甚至更优选约11至约16,优选11至16。优选地,该其他非离子表面活性剂的重量分数为0.1至10重量%,优选1至7重量%,以W/O制剂计。

[0032] 可用于本发明的第二表面活性剂的实例为(名单的顺序为:商品名,HLB值,制造商):Arkopal N 040,9,Clariant;Arkopal N 100,13,Clariant;Arkopal N 150,15,Clariant;Brij 30POE-(4)-月桂醇,9.7,Croda;Brij 58POE-(20)-鲸蜡醇,15.7,Croda;

Brij 76POE-(10)-硬脂醇,12.4,Croda;Brij 96V POE-(10)-油醇,12.4,Croda;Brij 98V POE-(20)-油醇,15.3,Croda;Lubrol 17A17POE-(17)-油醇,14.9,Croda;Synperonic L11POE-(11)-月桂醇,15,Croda;吐温20POE-(20)-脱水山梨醇单月桂酸酯16.7;吐温21POE-(4)-脱水山梨醇单月桂酸酯,13.3;吐温40POE-(20)-脱水山梨醇单棕榈酸酯,15.6;吐温60POE-(20)-脱水山梨醇单硬脂酸酯,14.9;吐温65POE-(4)-脱水山梨醇单硬脂酸酯,9.6;吐温65POE-(20)-脱水山梨醇三硬脂酸酯,10.5;吐温80POE-(20)-脱水山梨醇单油酸酯,15;吐温81POE-(5)-脱水山梨醇单油酸酯,10;吐温85POE-(20)-脱水山梨醇三油酸酯,11;Cremophor RH 40聚氧乙烯40氢化蓖麻油,14-16,BASF;Cremophor RH 60PEG-60氢化蓖麻油,15-17,BASF;Atlox 4913,11-12;Emulsogen V 1816-2,12,Clariant;Genapol V 4829,14,Clariant;Emulsogen V 2436,11,Clariant;Emulsogen 3510,11,Clariant。

[0033] 在本发明的另一实施方案中,优选向W/O制剂中添加另一(第三)阴离子表面活性剂,以便特别地调整制剂的粘度和泡沫性能。该阴离子表面活性剂优选以与一价阳离子的盐的形式存在。该另一阴离子表面活性剂的重量分数优选为0至10重量%,优选1至4重量%,以W/O制剂计。

[0034] 可用于本发明的非水溶剂有很多且均微溶于水。特别适用于本发明W/O制剂的非水溶剂包括:芳香烃,例如烷基苯或烷基萘(例如Solvesso 100、Solvesso150和Solvesso200,Solvesso为注册商标;二甲苯;Reutasolv DI、Reutasolv MP、Reutasolv BP 4201,Reutasolv为注册商标);脂肪族溶剂(例如煤油、来自ExxonMobil的Exxsol D60和D80);酮(例如环己酮或甲基环己酮(methylcyclohexanone));醇(例如苯甲醇、糠醇或丁醇);N-烷基吡咯烷酮(例如N-甲基吡咯烷酮或N-辛基吡咯烷酮);脂肪酸的二甲基酰胺(例如C₈-C₁₀-脂肪酸二甲基酰胺);植物油和动物油和氯化烃(例如氯苯)。

[0035] 本说明书上下文中使用的表述植物油包括:来自所有产油植物的油,例如菜籽油、豆油、棕榈油、葵花油、棉籽油、玉米油、亚麻籽油、椰子油、红花油或蓖麻油。本说明书上下文中使用的表述动物油包括:来自产油动物的油,例如动物脂油(tallow oil)。非水溶剂的其他实例为这些油的酯交换产物,例如烷基酯,例如菜籽油甲酯(如Radia 7961(Fina Chemicals,Belgium)),或菜籽油乙酯。植物油优选为C₁₀-C₂₂-脂肪酸的酯,优选为C₁₂-C₂₂-脂肪酸的酯。这些C₁₀-C₂₂-脂肪酸酯的实例为不饱和的或饱和的C₁₀-C₂₂-脂肪酸的酯,特别是具有偶数个碳原子的那些脂肪酸,例如顺式-芥酸、异芥酸、月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸,特别为C₁₈-脂肪酸如硬脂酸、亚油酸或亚麻酸的酯。C₁₀-C₂₂-脂肪酸酯的实例为可通过甘油或乙二醇与C₁₀-C₂₂-脂肪酸反应得到的那些酯,和存在于例如来自产油植物的油中的那些酯,以及可通过例如C₁₀-C₂₂-脂肪酸甘油酯或C₁₀-C₂₂-脂肪酸乙二醇酯与C₁-C₂₀-醇(例如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇)进行酯交换反应而获得的那些酯。酯交换反应可通过本领域熟知的方法进行,例如在**Römpps Chemie Lexikon**,第9版,第2卷,第1343页,Thieme Verlag,Stuttgart中描述的方法。优选使用的C₁₀-C₂₂-脂肪酸C₁-C₂₀-烷基酯为甲酯、乙酯、正丙酯、异丙酯、正丁酯、异丁酯、正戊酯、异戊酯、新戊酯、正己酯、异己酯、正庚酯、异庚酯、正辛酯、2-乙基己酯、正壬酯、异壬酯和十二烷基酯。C₁₀-C₂₂-脂肪酸甘油酯和C₁₀-C₂₂-脂肪酸乙二醇酯优选为单一的或混合的C₁₀-C₂₂-脂肪酸的甘油酯或乙二醇酯,特别是具有偶数个碳原子的脂肪酸,例如顺式-芥酸、异芥酸、月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸,特别为C₁₈-脂肪酸如硬脂酸、亚油酸或亚麻酸的甘油酯或乙二醇酯。

[0036] 本发明特别优选的非水溶剂为脂肪酸的二甲基酰胺(例如Genagen)、植物油(例如菜籽油甲酯)和烷基萘(例如Solvesso)。

[0037] 在一优选实施方案中,活性物质在所选择的溶剂中是可溶的。特别地,当活性物质不能很好地溶于上面描述的溶剂中时,包含一种或多种共溶剂可能是有利的。

[0038] 根据本发明,W/O制剂优选包含5至75重量%、优选15至55重量%的至少一种非水溶剂作为本发明的W/O制剂的组分。

[0039] 本发明制剂的其他组分为至少一种燃烧盐。燃烧盐使得采用本发明制剂处理过的载体在点燃和随后熄灭火焰之后得到控制并均匀地熏烧。因此,燃烧盐能够确保所处理的载体在燃烧速率和完全性方面的可燃性,而不允许自燃。

[0040] 燃烧盐优选选自硝酸盐(例如硝酸钾、硝酸铬、硝酸铁、硝酸铜、硝酸钠)。优选使用硝酸钾作为燃烧盐。

[0041] 根据本发明,W/O制剂优选包含6至25重量%、优选8至15重量%的至少一种燃烧盐作为本发明的W/O制剂的组分。

[0042] 本发明的W/O制剂中使用至少一种杀虫活性物质,优选疏水性杀虫活性物质。优选的疏水性杀虫活性物质为拟除虫菊酯、联苯菊酯(bifenthrin)、氟虫腈(fipronil)、苯甲脲(benzoylurea)衍生物(例如氟铃脲(hexaflumuron)、氟苯脲(teflubenzuron)、氟虫脲(flufenoxuron)、磷酸酯(例如肟硫磷(phoxim)、对硫磷(parathion)、杀螟松(fenitrothion)、敌百虫(trichlorphon)或敌敌畏(dichlorophos)),或氨基甲酸酯(例如残杀威(propoxur)、抗蚜威(pirimcarb)或涕灭威(aldicarb))。甚至更优选所使用的疏水性杀虫活性物质为选自拟除虫菊酯的活性物质。此外,还可在载体,特别是纸载体上同时提供两种或更多种杀虫活性物质,例如2、3、4或更多种杀虫活性物质。

[0043] 用于本发明目的的拟除虫菊酯特别选自氟酯菊酯(acrinathrin)、丙烯除虫菊(allethrin)、d-丙烯除虫菊、d-反-丙烯除虫菊、d-顺-反-丙烯除虫菊、甲体氯氰菊酯(alphamethrin)、bathrin、联苯菊酯(bifenthrin)、反丙烯除虫菊(bioallethrin)、S-反丙烯除虫菊、反丙烯除虫菊-S-环戊基异构体、bioethanomethrin、生物氯菊酯(biopermethrin)、右旋反灭虫菊酯(bioresmethrin)、功夫菊酯(clocythrins)、chlovaporthrin、乙氰菊酯、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、 β -氟氯氰菊酯、(RS)氯氟氰菊酯(cyhalothrin)、 γ -(RS)氯氟氰菊酯、 λ -(RS)氯氟氰菊酯、氯氰菊酯(cypermethrin)、 α -氯氰菊酯、 β -氯氰菊酯、顺式-氯氰菊酯、 θ -氯氰菊酯、 ξ -氯氰菊酯、苯醚氰菊酯(cyphenothrin)、溴氰菊酯、反丙烯除虫菊(depallethrin)、烯炔菊酯(empenthrin)、烯炔菊酯(1R异构体)、反丙烯除虫菊(esbiothrin)、高氰戊菊酯、醚菊酯(etophenprox)、五氟苯菊酯、甲氰菊酯、吡氯氰菊酯(fenpyrithrin)、灭杀菊酯、溴氟菊酯(flubrocycythrinate)、氟氰戊菊酯(flucythrinate)、氟胺氰菊酯(tau-fluvalinate)、氟氯苯菊酯(flumethrin)、节螨醚(fubfenprox)、苜蓿醚(halfenprox)、咪炔菊酯(imiprothrin)、噁噁菊酯(kadethrin)、甲氧苄氟菊酯(metofluthrin)、三氯杀螨砜(neopynamin)、氯菊酯(permethrin)、顺式-氯菊酯、反式-氯菊酯、苯醚菊酯(phenothrin)、苯醚菊酯(1R-反式异构体)、d-苯醚菊酯、炔酮菊酯(prallethrin)、丙氟菊酯(profluthrin)、protrifenbute、反丙烯除虫菊(pynamin forte)、反灭虫菊(pyresmethrin)、除虫菊酯(pyrethrin)、苜蓿菊酯(resmethrin)、顺式-苜蓿菊酯、RU 15525、灭虫硅醚(silafluofen)、氟胺氰菊酯、七氟菊酯(tefluthrin)、胺菊

酯(tetramethrin (phthalthrin))、胺菊酯(1R异构体)、环戊烯丙菊酯(terallethrin)、四溴菊酯(tralomethrin)、四氟苯菊酯(transfluthrin)、ZXI 8901、除虫菊酯(除虫菊),以及上面描述的活性物质的混合物。

[0044] 反丙烯除虫菊、 λ -(RS) 氯氟氰菊酯、d-丙烯除虫菊、S-反丙烯除虫菊、炔酮菊酯、甲氧苄氟菊酯、除虫菊酯和/或四氟苯菊酯特别优选用作拟除虫菊酯。非常特别优选四氟苯菊酯。

[0045] 根据本发明,W/O制剂优选包含0.1至20重量%、优选1至10重量%的至少一种杀虫剂作为本发明W/O制剂的组分。

[0046] 以下化合物是可用于本发明制剂的其他杀虫活性物质:

[0047] (1) 乙酰胆碱酯酶(AChE)抑制剂,例如氨基甲酸酯类,如棉铃威(II-1-1)、涕灭威(II-1-2)、恶虫威(II-1-3)、丙硫克百威(II-1-4)、丁酮威(II-1-5)、丁酮砒威(II-1-6)、甲萘威(II-1-7)、克百威(II-1-8)、丁硫克百威(carbosulphan)(II-1-9)、乙硫苯威(II-1-10)、仲丁威(II-1-11)、伐虫脒(II-1-12)、吠线威(II-1-13)、异丙威(II-1-14)、灭虫威(II-1-15)、灭多虫(II-1-16)、速灭威(II-1-17)、杀线威(II-1-18)、抗蚜威(II-1-19)、残杀威(II-1-20)、硫双威(II-1-21)、久效威(II-1-22)、唑蚜威(II-1-23)、混杀威(II-1-24)、XMC(II-1-25)和灭杀威(II-1-26);或有机磷酸酯类,例如高灭磷(II-1-27)、唑啉磷(II-1-28)、益棉磷(II-1-29)、谷硫磷(II-1-30)、硫线磷(II-1-31)、氯氧磷(II-1-32)、毒虫畏(II-1-33)、氯甲磷(II-1-34)、毒死蜱(II-1-35)、甲基毒死蜱(II-1-36)、蝇毒磷(II-1-37)、杀螟腈(II-1-38)、甲基内吸磷(II-1-39)、二嗪农(II-1-40)、敌敌畏/DDVP(II-1-41)、百治磷(II-1-42)、乐果(II-1-43)、甲基毒虫畏(II-1-44)、乙拌磷(disulphoton)(II-1-45)、EPN(II-1-46)、乙硫磷(II-1-47)、灭线磷(II-1-48)、氨磺磷(II-1-49)、苯线磷(II-1-50)、杀螟硫磷(II-1-51)、倍硫磷(II-1-52)、噻唑磷(II-1-53)、庚烯磷(II-1-54)、草甘膦(imicyafos)(II-1-55)、异柳磷(II-1-56)、O-(甲氧基氨基硫代磷酰基)水杨酸异丙基酯(II-1-57)、异噁唑磷(II-1-58)、马拉硫磷(II-1-59)、灭蚜磷(II-1-60)、甲胺磷(II-1-61)、杀扑磷(II-1-62)、速灭磷(II-1-63)、久效磷(II-1-64)、二溴磷(II-1-65)、氧化乐果(II-1-66)、砒吸磷(II-1-67)、对硫磷(II-1-68)、甲基对硫磷(II-1-69)、稻丰散(II-1-70)、甲拌磷(II-1-71)、伏杀磷(II-1-72)、亚胺硫磷(II-1-73)、磷胺(II-1-74)、辛硫磷(II-1-75)、甲基虫螨磷(II-1-76)、丙溴磷(II-1-77)、胺丙畏(II-1-78)、丙硫磷(II-1-79)、吡唑硫磷(II-1-80)、哒嗪硫磷(II-1-81)、喹硫磷(II-1-82)、治螟磷(II-1-83)、噻丙磷(II-1-84)、双硫磷(temephos)(II-1-85)、特丁磷(II-1-86)、杀虫畏(II-1-87)、甲基乙拌磷(II-1-88)、三唑磷(II-1-89)、敌百虫(II-1-90)和蚜灭磷(II-1-91)。

[0048] (2) GABA受控的氯离子通道拮抗剂,例如环戊二烯有机氯化物(cyclodiene organochlorins),如氯丹(II-2-1)和硫丹(II-2-2);或者苯基吡唑类(氟虫氰类(fiprols)),如乙虫腈(ethiprole)(II-2-3)和氟虫腈(II-2-4)。

[0049] (3) 钠通道调节剂/电压依赖性钠通道阻滞剂,例如

[0050] 拟除虫菊酯类,如氟酯菊酯(II-3-1)、丙烯除虫菊(II-3-2)、d-顺-反丙烯除虫菊(II-3-3)、d-反丙烯除虫菊(II-3-4)、联苯菊酯(II-3-5)、反丙烯除虫菊(II-3-6)、反丙烯除虫菊-S-环戊烯基异构体(II-3-7)、右旋反灭虫菊酯(II-3-8)、乙氰菊酯(II-3-9)、氟氯氰菊酯(II-3-10)、 β -氟氯氰菊酯(II-3-11)、(RS) 氯氟氰菊酯(II-3-12)、 λ -(RS) 氯氟氰菊

酯(II-3-13)、 γ -(RS)氯氟氰菊酯(II-3-14)、氯氰菊酯(II-3-15)、 α -氯氰菊酯(II-3-16)、 β -氯氰菊酯(II-3-17)、 θ -氯氰菊酯(II-3-18)、 ξ -氯氰菊酯(II-3-19)、苯醚氰菊酯(cyphenothrin) [(1R)-反式异构体](II-3-20)、溴氰菊酯(II-3-21)、烯炔菊酯[(E)-1R]-异构体](II-3-22)、高氰戊菊酯(II-3-23)、醚菊酯(II-3-24)、甲氰菊酯(II-3-25)、灭杀菊酯(II-3-26)、氟氰戊菊酯(II-3-27)、氟氯苯菊酯(II-3-28)、氟胺氰菊酯(II-3-29)、苜蓿醚(II-3-30)、咪炔菊酯(II-3-31)、噻恩菊酯(II-3-32)、氯菊酯(II-3-33)、苯醚菊酯[(1R)-反式异构体](II-3-34)、炔酮菊酯(II-3-35)、除虫菊酯(除虫菊)(II-3-36)、苜蓿菊酯(II-3-37)、灭虫硅醚(II-3-38)、七氟菊酯(II-3-39)、胺菊酯(II-3-40)、胺菊酯[(1R)-异构体](II-3-41)、四溴菊酯(II-3-42)和四氟苯菊酯(transfluthrin)(II-3-43);或者DDT;或甲氧氯(methoxychlor)(II-3-45)。

[0051] (4) 烟碱能乙酰胆碱受体(nAChR)激动剂,例如新烟碱类(neonicotinoids),如吡虫啉(acetamiprid)(II-4-1)、噻虫胺(clothianidin)(II-4-2)、呋虫胺(dinotefuran)(II-4-3)、吡虫啉(II-4-4)、硝胺烯啶(nitenpyram)(II-4-5)、噻虫啉(thiacloprid)(II-4-6)和噻虫嗪(thiamethoxam)(II-4-7);或者尼古丁(II-4-8)。

[0052] (5) 乙酰胆碱受体(nAChR)变构激动剂,例如斯皮诺素类(spinosins)(II-5-1),如乙基多杀菌素(spinetoram)(II-5-1)和多杀霉素(spinosad)(II-5-2)。

[0053] (6) 氯通道激活剂,例如,阿凡曼菌素类(ivermectins)/米尔倍霉素类(milbemycins),如齐墩螨素(abamectin)(II-6-1)、埃玛菌素苯甲酸盐(emamectinbenzoate)(II-6-2)、雷皮菌素(lepimectin)(II-6-3)和弥拜菌素(milbemectin)(II-6-4)。

[0054] (7) 保幼激素模拟物,例如保幼激素类似物,如烯虫乙酯(hydroprene)(II-7-1)、烯虫炔酯(kinoprene)(II-7-2)、烯虫酯(methoprene)(II-7-3);或者苯醚威(fenoxycarb)(II-7-4);或者蚊蝇醚(pyriproxyfen)(II-7-5)。

[0055] (8) 具有未知的或非特异性作用机制的活性物质,例如卤代烃类,如甲基溴(II-8-1)或其他烷基卤化物;或者三氯硝基甲烷(II-8-2);或硫酰氟(sulphuryl fluoride)(II-8-3);或硼砂(II-8-4);或酒石酸氧铈钾(tartar emetic)(II-8-5)。

[0056] (9) 选择性拒食剂,例如拒嗉酮(pymetrozine)(II-9-1);或氟啶虫酰胺(flonicamid)(II-9-2)。

[0057] (10) 螨生长抑制剂,例如四螨嗪(clofentezine)(II-10-1)、噻螨酮(hexythiazox)(II-10-2)和氟螨嗪(diflovidazin)(II-10-3);或者特苯噁唑(etoxazole)(II-10-4)。

[0058] (11) 昆虫肠道膜微生物干扰物,例如苏云金杆菌以色列亚种(*Bacillus thuringiensis* subspecies *israelensis*)(II-11-1)、球形芽孢杆菌(*Bacillus sphaericus*)(II-11-2)、苏云金杆菌鮎泽亚种(*Bacillus thuringiensis* subspecies *aizawai*)(II-11-3)、苏云金杆菌库尔斯塔克亚种(*Bacillus thuringiensis* subspecies *kurstaki*)(II-11-4)、苏云金杆菌拟步行甲亚种(*Bacillus thuringiensis* subspecies *tenebrionis*)(II-11-5),以及BT植物蛋白:Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1Fa、Cry2Ab、mCry3A、Cry3Ab、Cry3Bb、Cry34/35Ab1(II-11-6)。

[0059] (12) 氧化磷酸化抑制剂,ATP干扰物,例如丁醚脲(diafenthiuron)(II-12-1);或

有机锡化合物,例如三唑锡(azocyclotin)(II-12-2)、三环锡(cyhexatin)(II-12-3)、苯丁锡(fenbutatinoxide)(II-12-4);或克螨特(propargite)(II-12-5);或三氯杀螨砜(tetradifon)(II-12-6)。

[0060] (13) 通过中断H质子梯度而起作用的氧化磷酸化的解偶联剂,例如氟唑虫腈(chlorfenapyr)(II-13-1)、DNOC(II-13-2)和氟虫胺(sulfluramid)(II-13-3)。

[0061] (14) 烟碱能乙酰胆碱受体拮抗剂,例如杀虫磺(bensultap)(II-14-1)、巴丹(cartaphydrochloride)(II-14-2)、杀虫环(thiocyclam)(II-14-3)和杀虫双(thiosultap-sodium)(II-14-4)。

[0062] (15) 0型壳多糖生物合成抑制剂,例如,双三氟虫脲(bistrifluron)(II-15-1)、定虫隆(chlorfluazuron)(II-15-2)、二氟苯隆(diflubenzuron)(II-15-3)、氟环脲(flucycloxuron)(II-15-4)、氟虫脲(flufenoxuron)(II-15-5)、氟铃脲(hexaflumuron)(II-15-6)、氯芬奴隆(lufenuron)(II-15-7)、氟酰脲(novaluron)(II-15-8)、多氟脲(noviflumuron)(II-15-9)、氟苯脲(teflubenzuron)(II-15-10)和杀铃脲(triflumuron)(II-15-11)。

[0063] (16) 1型壳多糖生物合成抑制剂,例如噻嗪酮(buprofezine)(II-16-1)。

[0064] (17) 蜕皮干扰物,双翅目(dipteran),例如环丙马秦(cyromazine)(II-17-1)。

[0065] (18) 蜕皮激素受体激动剂,例如,环虫酰肼(chromafenozide)(II-18-1)、氯虫酰肼(halofenozide)(II-18-2)、甲氧虫酰肼(methoxyfenozide)(II-18-3)和虫酰肼(tebufenozide)(II-18-4)。

[0066] (19) 章鱼胺能激动剂,例如双甲咪(amitraz)(II-19-1)。

[0067] (20) 复合物-III电子传递抑制剂,例如氟蚁腓(hydramethylnon)(II-20-1);或灭螨醌(acequinocyl)(II-20-2);或啉啉酯(flucacrypyrim)(II-20-3)。

[0068] (21) 复合物-I电子传递抑制剂,例如METI杀螨剂,如啉啉醚(fenazaquin)(II-21-1)、霸螨灵(fenpyroximate)(II-21-2)、啉啉醚(pyrimidifen)(II-21-3)、啉啉灵(pyridaben)(II-21-4)、吡啉胺(tebufenpyrad)(II-21-5)、啉虫酰胺(tolfenpyrad)(II-21-6);或鱼藤酮(rotenone)(鱼藤属(derris))(II-21-7)。

[0069] (22) 电压依赖性钠通道阻滞剂,例如茛虫威(indoxacarb)(II-22-1);或氰氟虫胺(metaflumizone)(II-22-2)。

[0070] (23) 乙酰辅酶A羧化酶抑制剂,例如特窗酸和特特拉姆酸衍生物,例如螺螨酯(spirodiclofen)(II-23-1)、螺甲螨酯(spiromesifen)(II-23-2)和螺虫乙酯(spirotetramat)(II-23-3)。

[0071] (24) 复合物-IV电子传递抑制剂,例如磷化氢(phosphine),如磷化铝(II-24-1)、磷化钙(II-24-2)、磷化氢(II-24-3)、磷化锌(II-24-4);或氰化物(II-24-5)。

[0072] (25) 复合物-II电子传递抑制剂,例如啉啉氰(cyenopyrafen)(II-25-1)。

[0073] (28) 兰尼碱(Ryanodin)受体效应物,例如二酰胺类,如氯虫酰胺(chlorantraniliprole)(II-28-1)和氟虫酰胺(flubendiamide)(II-28-2)。

[0074] 其它作用机理未知的活性物质,例如磺胺螨酯(amidoflumet)(II-29-1)、印楝素(azadirachtin)(II-29-2)、苯氯噻(benclothiaz)(II-29-3)、苯螨特(benzoximate)(II-29-4)、联苯肼酯(bifenazate)(II-29-5)、溴螨酯(bromopropylate)(II-29-6)、啉甲硫酯

(quinomethionate) (II-29-7)、冰晶石(cryolite) (II-29-8)、氰虫酰胺(cyantraniliprole) (cyazypyr) (II-29-9)、丁氟螨酯(cyflumetofen) (II-29-10)、三氯杀螨醇(dicofol) (II-29-11)、氟螨嗪(diflovidazin) (II-29-12)、氟噻虫砜(flusulfone) (II-29-13)、噁虫胺(flufenimer) (II-29-14)、丁虫腈(flufenprole) (II-29-15)、氟吡菌酰胺(fluopyram) (II-29-16)、呋喃虫酰肼(fufenozide) (II-29-17)、氯噁啉(imidaclothiz) (II-29-18)、异菌脲(iprodione) (II-29-19)、氯氟醚菊酯(meperfluthrin) (II-29-20)、啉虫丙醚(pyridalyl) (II-29-21)、pyrifluquinazon (II-29-22)、四氟醚菊酯(tetramethylfluthrin) (II-29-23) 和碘甲烷(iodmethane) (II-29-24);此外,基于坚强芽孢杆菌(*Bacillus firmus*) (特别是CNCM I-1582菌株,例如,VOtiVO™、BioNem) 和以下已知活性化合物的制剂:3-溴-N-{2-溴-4-氯-6-[(1-环丙基乙基)氨基甲酰基]苯基}-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡啶-5-甲酰胺(II-29-26) (从W02005/077934中已知)、4-[[(6-溴吡啶-3-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-27) (从W02007/115644中已知)、4-[[(6-氟吡啶-3-基) 甲基] (2,2-二氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-28) (从W02007/115644中已知)、4-[[(2-氯-1,3-噻唑-5-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-29) (从W02007/115644中已知)、4-[[(6-氯吡啶-3-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-30) (从W02007/115644中已知)、Flupyradifurone (II-29-31)、4-[[(6-氯-5-氟吡啶-3-基) 甲基] (甲基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-32) (从W02007/115643中已知)、4-[[(5,6-二氯吡啶-3-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-33) (从W02007/115646中已知)、4-[[(6-氯-5-氟吡啶-3-基) 甲基] (环丙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-34) (从W02007/115643中已知)、4-[[(6-氯吡啶-3-基) 甲基] (环丙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-35) (从EP-A-0539588中已知)、4-[[(6-氯吡啶-3-基) 甲基] (甲基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-36) (从EP-A-0539588中已知)、{[1-(6-氯吡啶-3-基) 乙基] (甲基) 氧代- λ^4 -亚硫基} 氨脒(II-29-37) (从W02007/149134中已知) 及其非对映体 {[(1R) -1-(6-氯吡啶-3-基) 乙基] (甲基) 氧- λ^4 -亚硫基} 氨脒(A) (II-29-38) 和 {[(1S) -1-(6-氯吡啶-3-基) 乙基] (甲基) 氧- λ^4 -亚硫基} 氨脒(B) (II-29-39) (同样从W02007/149134中已知),以及氟啉虫胺脒(II-29-40) 及其非对映体 [(R) -甲基(氧) {(1R) -1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基} - λ^4 -亚硫基} 氨脒(A1) (II-29-41) 和 [(S) -甲基(氧) {(1S) -1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基} - λ^4 -亚硫基} 氨脒(A2) (II-29-42),被称为A组非对映异构体(从W02010/074747、W02010/074751中已知)、[(R) -甲基(氧) {(1S) -1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基} - λ^4 -亚硫基} 氨脒(B1) (II-29-43) 和 [(S) -甲基(氧) {(1R) -1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基} - λ^4 -亚硫基} 氨脒(B2) (II-29-44),被称为B组非对映异构体(同样从W02010/074747、W02010/074751中已知),以及11-(4-氯-2,6-二甲基苯基)-12-羟基-1,4-二氧杂-9-氮杂二螺[4.2.4.2]十四碳-11烯-10-酮(II-29-45) (从W02006/089633中已知)、3-(4'-氟-2,4-二甲基联苯基-3-基)-4-羟基-8-氧杂-1-氮杂螺[4.5]癸-3烯-2-酮(II-29-46) (从W02008/067911中已知)、1-{2-氟-4-甲基-5-[(2,2,2-三氟乙基) 亚磺酰基] 苯基}-3-(三氟甲基)-1H-1,2,4-三唑-5-胺(II-29-47) (从W02006/043635中已知)、[(3S,4aR,12R,12aS,12bS)-3-[(环丙基羰基) 氧]-6,12-二羟基-4,12b-二甲基-11-氧代-9-(吡啶-3-基)-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-十氢-2H,11H-苯并[f]吡喃并[4,3-b] 苯并吡喃-4-基] 甲基环丙烷羧酸酯(II-29-48) (从W02008/066153中已知)、2-氰基-3-(二氟甲氧基)-N,N-

二甲基苯磺酰胺 (II-29-49) (从W02006/056433中已知)、2-氰基-3-(二氟甲氧基)-N-甲基苯磺酰胺 (II-29-50) (从W02006/100288中已知)、2-氰基-3-(二氟甲氧基)-N-乙基苯磺酰胺 (II-29-51) (从W02005/035486中已知)、4-(二氟甲氧基)-N-乙基-N-甲基-1,2-苯并噻唑-3-胺1,1-二氧化物 (II-29-52) (从W02007/057407中已知)、N-[1-(2,3-二甲基苯基)-2-(3,5-二甲基苯基)乙基]-4,5-二氢-1,3-噻唑-2-胺 (II-29-53) (从W02008/104503中已知)、{1'-(2E)-3-(4-氯苯基)丙-2-烯-1-基}-5-氟螺[吡啶-3,4'-哌啶]-1(2H)-基}(2-氯吡啶-4-基)甲酮 (II-29-54) (从W02003/106457中已知)、3-(2,5-二甲基苯基)-4-羟基-8-甲氧基-1,8-二氮杂螺[4.5]癸-3烯-2-酮 (II-29-55) (从W02009/049851中已知)、3-(2,5-二甲基苯基)-8-甲氧基-2-氧代-1,8-二氮杂螺[4.5]癸-3烯-4-基碳酸乙酯 (II-29-56) (从W02009/049851中已知)、4-(丁-2-炔-1-基氧基)-6-(3,5-二甲基哌啶-1-基)-5-氟嘧啶 (II-29-57) (从W02004/099160中已知)、(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基)(3,3,3-三氟丙基)丙二腈 (II-29-58) (从W02005/063094中已知)、(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基)(3,3,4,4,4-五氟丁基)丙二腈 (II-29-59) (从W02005/063094中已知)、8-[2-(环丙基甲氧基)-4-(三氟甲基)苯氧基]-3-[6-(三氟甲基)哒嗪-3-基]-3-氮杂二环[3.2.1]辛烷 (II-29-60) (从W02007/040280中已知)、Flometoquin (II-29-61)、PF1364 (CAS登记号1204776-60-2) (II-29-62) (从JP2010/018586中已知)、5-[5-(3,5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氢-1,2-噁唑-3-基]-2-(1H-1,2,4-三氮唑-1-基)苯甲腈 (II-29-63) (从W02007/075459中已知)、5-[5-(2-氯吡啶-4-基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氢-1,2-噁唑-3-基]-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)苯甲腈 (II-29-64) (从W02007/075459中已知)、4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氢-1,2-噁唑-3-基]-2-甲基-N-{2-氧代-2-[(2,2,2-三氟乙基)氨基]乙基}苯甲酰胺 (II-29-65) (从W02005/085216中已知)、4-[[6-氯吡啶-3-基]甲基(环丙基)氨基]-1,3-噁唑-2(5H)-酮 (II-29-66)、4-[[6-氯吡啶-3-基]甲基(2,2-二氟乙基)氨基]-1,3-噁唑-2(5H)-酮 (II-29-67)、4-[[6-氯吡啶-3-基]甲基(乙基)氨基]-1,3-噁唑-2(5H)-酮 (II-29-68)、4-[[6-氯吡啶-3-基]甲基(甲基)氨基]-1,3-噁唑-2(5H)-酮 (II-29-69) (均从W02010/005692中已知)、NNI-0711 (II-29-70) (从W02002/096882中已知)、1-乙酰基-N-[4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基丙-2基)-3-异丁基苯基]-N-异丁酰基-3,5-二甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺 (II-29-71) (从W02002/096882中已知)、2-[2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)-5-氯-3-甲基苯甲酰基]-2-甲基肼羧酸甲酯 (II-29-72) (从W02005/085216中已知)、2-[2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)-5-氰基-3-甲基苯甲酰基]-2-乙基肼羧酸甲酯 (II-29-73) (从W02005/085216中已知)、2-[2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)-5-氰基-3-甲基苯甲酰基]-2-甲基肼羧酸甲酯 (II-29-74) (从W02005/085216中已知)、2-[3,5-二溴-2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)苯甲酰基]-1,2-二乙基肼羧酸甲酯 (II-29-75) (从W02005/085216中已知)、2-[3,5-二溴-2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)苯甲酰基]-2-乙基肼羧酸甲酯 (II-29-76) (从W02005/085216中已知)、(5RS,7RS;5RS,7SR)-1-(6-氯-3-吡啶基甲基)-1,2,3,5,6,7-六氢-7-甲基-8-硝基-5-丙氧基咪唑并[1,2-a]吡啶 (II-29-77) (从W02007/101369中已知)、2-{6-[2-(5-氟吡啶-3-基)-1,3-噻唑-5-基]吡啶-2-基}嘧啶 (II-29-78) (从W02010/006713中已知)、2-{6-[2-(吡啶-3-基)-1,3-噻唑-5-基]吡啶-2-基}嘧啶 (II-29-79) (从W02010/006713中已知)、1-(3-氯吡

啉-2-基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-(甲基氨基甲酰基)苯基]-3-[[5-(三氟甲基)-1H-四唑基-1-基]甲基]-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-80)(从W02010/069502中已知)、1-(3-氯吡啉-2-基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-(甲基氨基甲酰基)苯基]-3-[[5-(三氟甲基)-2H-四唑-2-基]甲基]-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-81)(从W02010/069502中已知)、N-[2-(叔丁基氨基甲酰基)-4-氰基-6-甲基苯基]-1-(3-氯吡啉-2-基)-3-[[5-(三氟甲基)-1H-四唑-1-基]甲基]-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-82)(从W02010/069502中已知)、N-[2-(叔丁基氨基甲酰基)-4-氰基-6-甲基苯基]-1-(3-氯吡啉-2-基)-3-[[5-(三氟甲基)-2H-四唑-2-基]甲基]-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-83)(从W02010/069502中已知)、(1E)-N-[(6-氯吡啉-3-基)甲基]-N'-氰基-N-(2,2-二氟乙基)乙脒(II-29-84)(从W02008/009360中已知)、N-[2-(5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-基)-4-氯-6-甲基苯基]-3-溴-1-(3-氯吡啉-2-基)-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-85)(从CN102057925中已知),以及2-[3,5-二溴-2-([3-溴-1-(3-氯吡啉-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基)氨基]苯甲酰基]-2-乙基-1-甲基胍羧酸甲酯(II-29-86)(从W02011/049233中已知)。

[0075] 在此活性物质以“通用名”提及,其是已知的,且记载于例如农药手册(“The Pesticide Manual”14th Ed.,British Crop Protection Council 2006),或可在网站(例如<http://www.alanwood.net/pesticides>)中找到。

[0076] 本发明的W/O制剂包含水作为额外的组分。本发明的W/O制剂优选包含20至85重量%、更优选35至60重量%的水。

[0077] 此外,在本发明的一优选实施方案中,本发明的W/O制剂优选包含至少一种着色剂和/或至少一种芳香剂。优选地,本发明的制剂包含至少一种着色剂和至少一种芳香剂。

[0078] 可使用的着色剂为无机颜料,例如氧化铁、氧化钛、普鲁士蓝;有机颜料;以及染料,例如三苯甲烷、二苯甲烷、噁嗪、氧杂蒽;亚氨基萘醌(iminonaphthoquinones);偶氮甲碱(azomethine)和蒽醌(anthraquinone),例如油黄(Oil Yellow)#101、油黄#103、油粉红#312、油红、油绿BG、油蓝BOS、油蓝#603、油黑BY、油黑BS、油黑T-505(Orient Kagaku Kogyo)、维多利亚纯蓝(Victoria Pure Blue)BOH(Hodogaya Kagaku)、专利纯蓝(Patent Pure Blue)(Sumitomo Mikuni Kagaku)、结晶紫(CI 4255)、甲基紫(CI 42535)、乙基紫、罗丹明B(CI 145170B)、孔雀绿(CI 142000)、亚甲蓝(CI 52015)、亮蓝、甲基绿、红霉素B、碱性品红、间甲酚紫、金胺(auramin)、4-对-二乙氨基苯基亚氨基萘醌(4-p-diethylaminophenyliminaphthoquinone);leucobasis染料;以及伯或仲丙烯酰胺染料,例如,三苯胺、二苯胺、邻氯苯胺、1,2,3-三苯基胍(1,2,3-triphenylguanidine)、萘胺、二氨基二苯基甲烷、p,p'-双-二甲氨基二苯基胺、1,2-二苯氨基乙烯(1,2-dianilinoethylene)、p,p',p''-三-二甲氨基三苯基甲烷、p,p'-双-二甲氨基二苯基甲基亚胺、p,p,p''-三氨基-邻-甲基三苯基甲烷、p,p'-双-二甲氨基二苯基-4-苯氨基萘甲烷、p,p',p''-三氨基三苯基甲烷等。

[0079] 优选使用阴离子、阳离子或碱性着色剂,例如咕吨染料Ceravon Fast Rhodamine B 400%(DixonChew)和Sanolin Rhodamin B02(Clariant)、直接染料Levacell Violet BB fl.40%(Lanxess)、偶氮染料Bayscript Magenta LB fl.(Lanxess)、Ceracryl Magenta(DixonChew)、Astra Red Violet 3RC liq.(Lanxess)、Astra Phloxin G(Lanxess)和Cartazine Violet 4EK liq.(Clariant)。

[0080] 特别优选使用阴离子着色剂,例如咕吨染料Ceravon Fast Rhodamine B 400% (DixonChew)和Sanolin Rhodamine B02(Clariant)、直接染料Levacell Violet BB fl.40% (Lanxess),以及偶氮染料Bayscript Magenta LB fl. (Lanxess)。

[0081] 根据着色剂的溶解度,根据本发明可使用其他表面活性物质以溶解着色剂。例如,如果使用三氨基三苯基甲烷,则在将其加入本发明的制剂中之前,使用水和表面活性物质,优选在升高的温度(最高达70°C)下,将该着色剂溶解。合适的表面活性物质为例如乙氧基化醇(ethoxylated alcohol)的非离子表面活性剂(如上面进一步描述的)。

[0082] 天然芳香剂可选自例如薰衣草、麝香、麝猫香、龙涎香、海狸香(castereum)及类似的芳香剂,香旱芹油(ajowan oil)、杏仁油(almond oil)、秋葵子精油(ambrette seed absolute)、当归根油(angelica root oil)、苯甲醚(anisole)、罗勒油(basil oil)、月桂油(bay oil)、安息香树脂(benzoin resinoid)、佛手柑(bergamot)精油、桉树油、紫檀油、阿魏油(ferula oil)、玉树油(cajeput oil)、依兰油(cananga oil)、辣椒油(capsicum oil)、藏茴香油(caraway oil)、豆蔻油、胡萝卜籽油、肉桂油、雪松油(cedar wood oil)、芹菜籽油、桂皮油、香茅油、香鼠尾草油(clary sage oil)、丁香油、白兰地香油(cognac oil)、芫荽油、荜澄茄油(oil of cubebes)、樟脑油、莳萝油、龙蒿油(tarragon oil)、桉叶油(eucalyptus oil)、甜茴香油(fennel oil sweet)、calbanum resinoid、大蒜油、老鹳草油(geranium oil)、姜油、葡萄柚油、酒花油(hop oil)、风信子精精(hyacinth absolute)、茉莉精油(jasmine absolute)、杜松子油(juniper berry oil)、劳丹脂树脂(labdanum resinoid)、熏衣草油、月桂叶油(bay leafoil)、柠檬油、柠檬草油、lavage oil、肉豆蔻油、红桔油(tangerine oil)、Nfisoma absolute、没药精油(myrrh absolute)、芥子油(mustard oil)、水仙花精油(narcissus absolute)、橙花油(neroli oil)、肉豆蔻油(nutmeg oil)、栎树苔藓精油(oak moss absolute)、乳香树脂(olibanum resinoid)、洋葱油、红没药树脂(opoponax resinoid)、橙油、橙花油、鸢尾浸膏(iris concrete)、胡椒油、薄荷油、秘鲁香脂(balsam of Peru)、橙叶油(petitgrain oil)、松针油(pine needle oil)、玫瑰精油(rose absolute)、玫瑰油、迷迭香油、檀木油(sandalwood oil)、鼠尾草油(sage oil)、卷曲薄荷油(curly-mint oil)、苏合香油(styrax oil)、百里香油(thyme oil)、吐鲁香脂(tolubalsam)、香豆精油(tonka bean absolute)、晚香玉精油(tuberose absolute)、松节油(oil of turpentine)、香草荚精油(vanilla pod absolute)、香根油(vetiver oil)、紫罗兰叶精油(violet leaf absolute)、依兰树油(ylang-ylang oil)和类似的植物油等,及其混合物。

[0083] 可添加到本发明制剂中的合成芳香剂为:蒎烯(pinene)、柠檬烯(limonene)和类似的烃类,3,3,5-三甲基环己醇、芳樟醇(linalool)、香叶醇、橙花醇、香茅醇、薄荷醇、冰片(borneol)、冰片基甲氧基环己醇(borneyl methoxycyclohexanol)、苯甲醇、茴香醇(anisyl alcohol)、肉桂醇、 β -苯乙醇、顺-3-己醇、萜品醇(terpineol)及类似的醇;茴香脑(anethols)、二甲苯麝香(musk xylene)、异丁子香酚(isoeugenol)、甲基丁子香酚(methyleugenol)及类似的酚;戊基肉桂醛(amylicinnamaldehyde)、茴香醛(anisaldehyde)、正丁醛、枯茗醛(cuminaldehyde)、仙客来醛(cyclamenaldehyde)、葵醛、异丁醛、己醛、庚醛、正壬醛二醇、柠檬醛(citral)、香茅醛(citronellal)、羟基香茅醛(hydroxycitronellal)、苯甲醛、甲基壬基乙醛、肉桂醛(cinnamaldehyde)、十二醇

(dodecanol)、己基肉桂醛(hexylcinnamaldehyde)、十一醛(undecanal)、胡椒醛(heliotropin)、香草醛(vanillin)、乙基香草醛(ethylvanillin)及类似的醛,甲基戊基酮、甲基β-萘基酮、甲基壬基酮、麝香酮(musk ketone)、丁二酮、乙酰丙酰(acetylpropionyl)、乙酰丁酰(acetylbutyryl)、香芹酮(carvone)、双甲酮(methone)、樟脑、苯乙酮、对甲基苯乙酮、紫罗酮(ionone)、甲基紫罗酮及类似的酮;戊基丁内酯、二苯醚、苯基缩水甘油酸甲酯(methyl phenylglycidate)、壬基丙酮、香豆素、桉油酚(cineol)、甲基苯基缩水甘油酸乙酯(ethyl methylphenylglycidate)及类似的内酯或氧化物;甲酸甲酯、甲酸异丙酯、甲酸芳樟酯(linalyl formate)、乙酸乙酯、乙酸辛酯、乙酸甲酯、乙酸苄酯、乙酸肉桂酯、丙酸丁酯、乙酸异戊酯、异丁酸异丙酯、异戊酸香叶酯、己酸烯丙酯、庚酸丁酯、辛酸辛酯、庚炔羧酸甲酯、辛炔羧酸甲酯、辛酸异戊酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸乙酯、肉豆蔻酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苄酯、甲基苯乙酸甲酯(methyl carbinyl phenylacetate)、苯乙酸异丁酯、肉桂酸甲酯、苯丙烯酸苯丙烯酯(styracin)、水杨酸甲酯、茴香酸乙酯、邻氨基苯甲酸甲酯(methyl anthranilate)、丙酮酸乙酯、丁基丁酸乙酯、丙酸苄酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、乙酸对叔丁基环己基酯、乙酸柏木酯(cedryl acetate)、香茅醇乙酸酯(citronellyl acetate)、香茅醇甲酸酯(citronellyl formate)、乙酸对甲酚酯(p-cresyl acetate)、丁酸乙酯、己酸乙酯、肉桂酸乙酯、苯乙酸乙酯、巴西酸乙二醇酯(ethylene brassylate)、乙酸香叶酯(geranyl acetate)、甲酸香叶酯(geranyl formate)、水杨酸异戊酯、戊酸异戊酯、乙酸异冰片酯、乙酸芳樟酯(linalyl acetate)、邻氨基苯甲酸甲酯(methyl anthranilate)、二氢茉莉酮酸甲酯(methyl dihydrojasmonate)、乙酸壬酯、乙酸β-苯基乙酯、乙酸三氯亚甲基苯基甲酯(trichloromethylenephénylcarbinyl acetate)、乙酸松油酯(terpinyl acetate)、乙酸香根酯(vetiveryl acetate)及类似的酯。这些芳香剂可以单独使用,或将这些中的至少两种相互混合使用。除芳香剂外,如果合适,本发明制剂还可包含芳香剂工业中的常用添加剂,例如广藿香油(Patchouli oil)或类似的挥发抑制剂,例如,丁子香酚(eugenol)或类似的粘度调节剂。

[0084] 本发明制剂还可包含除臭剂,例如甲基丙烯酸月桂酯、巴豆酸香叶酯(geranyl crotonate)、苯乙酮肉豆蔻酸酯(acetophenone myristate)、对甲基苯乙酮苯甲醛(p-methylacetophenone benzaldehyde)、乙酸苄酯、丙酸苄酯、戊基肉桂醛(amylicinnamaldehyde)、茴香醛(anisaldehyde)、二苯醚、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、neolin、黄樟油精(safrol)等。

[0085] 芳香剂优选已经成为非水溶剂的组分。

[0086] 通常,W/O制剂优选包含1至75重量%、更优选2至55重量%、甚至更优选5至15重量%的芳香剂。

[0087] 在本发明的另一优选实施方案中,W/O制剂优选包含0.01至5重量%、更优选0.01至1重量%的着色剂。涉及W/O制剂的所有上述组分的重量百分数总计不超过100%。

[0088] 如果需要,本发明的W/O制剂还可包含添加剂或辅助剂,优选防冻剂、苦味剂、稳定剂、止泡剂(antifoam agents)、湿润剂、消泡剂(antifoams)和防腐剂。合适的防冻剂的实例为乙二醇、一丙二醇(monopropylene glycol)、甘油、己二醇(hexylene glycol)、1-甲氧基-2-丙醇、环己醇,特别为一丙二醇。合适的苦味剂特别为芳香油(aroma oils),优选为薄荷油、桉叶油、苦杏仁油、薄荷脑、果实芳香物质(优选为柠檬、橙子、枸橼、葡萄柚的芳香物

质或它们的混合物)和/或苯甲地那铵(denatonium benzoate)。制剂中任选添加的稳定剂为酸,优选为有机酸,例如十二烷基苯磺酸、乙酸、丙酸或柠檬酸,特别为柠檬酸;以及抗氧化剂,例如丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基茴香醚(BHA)、特别为丁基羟基甲苯。优选的止泡剂(antifoam agents)和消泡剂(defoamers)为基于硅氧烷的,特别优选为二烷基聚硅氧烷的水性乳液,其可为市售可得的,如购自法国Rhodia Chimie的**Rhodorsil®**426R、购自德国Wacker的Wacker SE系列,以及油状的二烷基聚硅氧烷的混合物,其可为市售可得的,如购自法国Rhodia Chimie的**Rhodorsil®**416、购自德国Wacker的Wacker 5184或Wacker SL。

[0089] 本发明的制剂任选还包含其他的影响采用本发明制剂处理的载体的燃烧性能或其他性能的功能性添加剂。可提及的此类添加剂的实例为磷酸盐(例如磷酸钠、磷酸二氢铵)、有机酸(例如柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、乙酸钠、酒石酸钠、琥珀酸、丙二酸等)和蜡。此类添加剂的其他实例为矿物无机物质,例如二氧化钛、碳酸钙、层状硅酸盐例如高岭土,以及有机填充剂例如微晶纤维素。

[0090] 本发明的另一主题涉及本发明的制剂用于处理载体的用途。

[0091] 根据本发明,“处理”意指使载体与所述制剂接触的过程。合适的处理方法为浸渍,例如将本发明的制剂喷洒在载体上,随后干燥(例如在空气中);或将载体浸没于本发明的制剂中,随后干燥(例如在空气中)。其他合适的浸渍方法为借助移液管进行的浸渍。另一特别合适且优选的处理方法为将本发明的制剂印刷(print)在载体上。

[0092] 为了将制剂印刷在载体上,优选使用已建立的施用方法或涂布设备用于连续运行。合适的印刷方法和相应的设备例如可从制图业(graphics)(直接和间接印刷法)和造纸业(涂布和浸渍法)中得知。其他已知的设备/方法为刮刀涂布机(blade-coating press)、膜压法(film press)、施胶压榨法(size press)、帘式涂布法(curtain coating process)等。

[0093] 特别优选为凹版印刷法(gravure process),其中本发明的制剂从旋转的雕花滚筒(engraved cylinder)直接施用于载体。

[0094] 已发现,本申请特别适合借助凹版印刷法均匀地施用于载体。在此,鉴于其流变性能(特别是粘度和可湿性),本发明的制剂保持物理稳定,并能够容易地适应所选择的凹版印刷法。在本发明的上下文中,表述“物理稳定”意指在以一步涂布方法中,尤其借助凹版印刷法,在施用制剂的相关时间范围内,不发生显著的或可视的水相与油相的分层或乳液分层。

[0095] 在某些情况下,可能有必要调整制剂的粘度使其适应所述涂布方法,以避免由所述方法引起不希望的副作用(例如不均匀的膜分裂和起雾,这可导致涂布不均匀)。在这方面,优选通过改变表面活性乳化体系的重量百分数和/或通过改变表面活性乳化体系的组成和/或通过改变水相相对于连续的“油相”的比例来控制粘度性能。

[0096] 已发现,当使用传统的凹版印刷法和在下文定义的优选的纸载体时,本发明W/O制剂的Bingham粘度在20℃为20至200、优选30至150mPa·s是有利的。

[0097] Bingham粘度的测定是基于在逐渐增加的剪切率下测量剪切应力。所得剪切应力数值[Pa]相对于剪切率[s⁻¹]作图。较高剪切率下的Bingham粘度是作为回归线的斜率而得出的。

[0098] 在20℃下,使用回转式粘度计并使用按照DIN EN ISO 321的规定而标准化的圆筒型测量系统(也称为双间隙系统)测量粘度,可用已定义的方式(例如来自Haake、Bohlin、Mettler、Contraves等的方式)调整其剪切率。粘度计应保证可在 0.1 至 1200s^{-1} 的剪切率范围内进行测量。

[0099] 本发明的W/O制剂的优势在于:可在不使用聚合增稠剂的情况下调整Bingham粘度,因此,即使增加生产速率,也可确保制剂非常好且均匀地从雕花滚筒转移至载体。与采用聚合增稠剂的制剂不同,可容易地采用水或常规的水清洁剂除去已在雕花滚筒上变干的制剂残留物。

[0100] 适用于本发明的载体特别为固体可燃性材料,例如纤维素材料、纺织材料、塑料材料等。基于纤维素的载体为,例如,纸、板(board)、木材、木材碎屑、木材碎片或锯屑、米糠、玉米穗轴(maize cob spindles)(优选没有玉米粒)、核桃壳(pecan nut shells)和花生壳。薄的颗粒板也适合作为载体。合适的基于纤维素的载体例如在德国专利申请第DE 43 223 76 A1号中有描述,其公开内容通过引证的方式纳入本说明书。

[0101] 由纺织材料制成的载体为,例如,合成的聚酯或尼龙纤维,或天然纤维(例如棉、粘胶、亚麻-粘胶混合物),或合成纤维和天然纤维的混合物(例如纤维素-聚酯(合成纸)或棉-聚酯)。其它实例为羊毛毡呢(wool feltine)和聚酯纤维缎(Trevira satin)。

[0102] 由聚合物材料制成的载体为,例如,聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺和聚对苯二甲酸酯。

[0103] 在本发明的范围内,特别优选使用基于纤维素的载体,尤其纸载体。

[0104] 原则上,对此处所使用的纸载体没有特别的限制,只要该纸载体通常适合于吸收至少一种所讨论的杀虫活性物质,并且在使纸载体点燃并熄火后,释放至少一种杀虫活性物质而基本上不分解所述杀虫活性物质。

[0105] 然而,已发现,特别适合于本发明目的的纸载体的纸重量优选为 25 至 $300\text{g}/\text{m}^2$,特别是 25 至 $270\text{g}/\text{m}^2$,特别优选 25 至 $250\text{g}/\text{m}^2$,非常特别优选 25 至 $230\text{g}/\text{m}^2$,进一步非常特别优选 25 至 $215\text{g}/\text{m}^2$,尤其是 25 至 $200\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0106] 此外,纸载体的厚度优选为 0.05 至 0.50mm ,特别优选 0.07 至 0.40mm ,非常特别优选 0.08 至 0.35mm ,进一步非常特别优选 0.08 至 0.25mm ,尤其是 0.08 至 0.20mm 。

[0107] 合适的载体和处理载体的方法同样描述于已公开的说明书W02007/131679A2中。

[0108] 本发明的另一主题涉及本发明的油包水型制剂用于处理载体的用途。“处理”优选通过印刷载体来进行。甚至更优选,载体的印刷可通过凹版印刷法,优选通过“一步”印刷法进行。

[0109] 本发明的另一主题涉及经本发明的油包水型制剂处理过的载体。

[0110] 载体(优选纸载体)上的(W/O)制剂的施用重量为 5 至 $30\text{ml}/\text{m}^2$,特别优选 12 至 $22\text{ml}/\text{m}^2$,非常特别优选 15 至 $20\text{ml}/\text{m}^2$ 。

[0111] 本发明的载体(特别是纸载体)上的杀虫活性物质的含量优选为 0.05 至 5.0 重量%,更优选 0.1 至 2.5 重量%,甚至更优选 0.2 至 1.5 重量%。

[0112] 经处理的载体(优选纸载体)的燃烧盐含量优选为 0.1 至 6 重量%,特别优选 1 至 5 重量%,非常特别优选 1.5 至 3 重量%。

[0113] 通常,本发明的载体(特别是纸载体)优选包含 0.01 至 10 重量%,更优选 0.05 至 5 重量%,特别优选 0.1 至 2 重量%的至少一种上面描述的表面活性乳化剂体系。

[0114] 经处理的载体优选包含一种芳香剂,其对可熏烧的终产物在熏烧前后的气味具有积极效果。

[0115] 经处理的载体(优选纸载体)的芳香剂含量优选为0.1至10重量%,特别优选0.5至5重量%,非常特别优选1.0至3重量%。

[0116] 在本发明的一优选实施方案中,除上面描述的表面活性乳化剂体系之外,本发明的载体(优选纸载体)还包含至少一种其他的非离子表面活性剂,所述其他表面活性剂的HLB值为约8至约18,优选8至18,更优选约10至约16,优选10至16,甚至更优选约11至约16,优选11至16。该其他非离子表面活性剂的重量百分数优选为0.1至4重量%,优选0.3至1.5重量%,以本发明的载体计。

[0117] 在本发明的另一优选实施方案中,本发明的载体(优选纸载体)还包含另一(第三)阴离子表面活性剂。该另一阴离子表面活性剂的重量百分数优选为0至5重量%,优选0.1至2.5重量%,以本发明的载体计。剩余的重量百分数(总计不超过100%)涉及载体(优选纸载体)自身。

[0118] 本发明的另一主题涉及用于制备本发明的油包水型制剂的方法,包括以下步骤:

[0119] a) 将至少一种燃烧盐溶解在水中,

[0120] b) 将至少一种杀虫活性物质和至少一种在16%硝酸钾盐溶液中的溶解度小于1g/l的乳化体系溶解在至少一种非水溶剂中,

[0121] c) 将步骤b)的溶液和步骤a)的溶液混合。

[0122] 任选地,如果其他水溶性制剂组分(例如阳离子或阴离子着色剂、其他添加剂)将成为W/O制剂的组分,则将它们与燃烧盐一起添加到步骤a)的水中。

[0123] 任选地,如果其他水溶性液体制剂组分(例如,芳香剂、其他添加剂)将成为W/O制剂的组分,则在步骤b)之前,将它们混合于非水溶剂中。

[0124] 生成本发明的W/O制剂的步骤c)中的混合可通过经由简单搅拌或经由常规乳化方法的均质化处理而进行。

[0125] 本发明的另一主题涉及一种可熏烧的杀虫产品,其包含上面描述的载体以及上面描述的本发明的油包水型制剂中的组分,其中在制备过程中(例如在制备过程之后的干燥步骤期间或在稍后的一个时间点),非水溶剂可从载体中蒸发。

[0126] 本发明的另一主题是制备可熏烧的杀虫产品的方法,其特征在于,载体采用本发明的油包水型制剂处理。优选地,该制备是通过采用本发明油包水型制剂的印刷载体进行的。更优选地,载体的印刷是通过凹版印刷法进行的,优选通过“一步”印刷法进行。

实施例:

[0127] 实施例1:本发明制剂的制备的描述

[0128] 根据上面所指出的制备方案(参见第23页),采用四氟苯菊酯制备以下的本发明制剂(F1 A=本发明的制剂A;F1 B=本发明的制剂B;F1 C=非本发明的制剂C,作为对照):

[0129] 表1:制剂组分的说明,以重量百分数为单位,以各个本发明的W/O制剂(F1 A=本发明的制剂A;F1 B=本发明的制剂B)计。

制剂	FI A	FI B
组成	重量%	重量%
四氟苯菊酯, 工业级	3.30	3.30
OM 2044 (芳香剂, 购自 IFF Inc.)	9.60	9.60
[0130] Solvesso 100	12.50	12.50
司盘 80	7.65	5.70
吐温 80	0	1.95
硝酸钾	12.50	12.50
水	54.45	54.45
共计	100.00	100.00

[0131] 为了进行对照,按照上面提及的制备方案中所指出的,同样采用四氟苯菊酯制备以下的非本发明的制剂:

[0132] 表2:用于对照的非本发明的制剂C (FI C)。

[0133]

制剂	FI C
组成	重量%
四氟苯菊酯,工业级	3.30
OM 2044 (芳香剂,购自 IFF Inc.)	9.60
Solvesso 100	12.50
司盘80	0
吐温80	7.65
硝酸钾	12.50
水	54.45
共计	100.00

[0134] 制备步骤c)中所指出的制剂的混合(参见第23页)通过借助常规磁力搅拌器的简单搅拌进行。

[0135] 借助购自Knick的实验仪器(**Portamess®**911 Cond与电导率传感器SE 204结合)来表征比电导率。在20℃下,使用购自Haake的流变仪(Haake RS-150,传感器Z20Din Ti)来测定均质制剂的Bingham粘度。两个测量值的结果如下表3所示:

[0136] 表3:根据实施例1制备的制剂的Bingham粘度和比电导率。

制剂	FI A	FI B	FI C
[0137] Bingham 粘度 (mPa.s)	37	65	12
比电导率	0.6 μ S/cm	1.5 μ S/cm	59.4 mS/cm
乳剂类型	W/O	W/O	O/W

[0138] 实施例2:本发明的可熏烧的杀虫产品的制备的描述

[0139] 为了制备杀虫纸,使用凹版印刷法,将实施例1中描述的活性物质制剂(F1 A、F1 B和作为对照的F1 C)以规定的施用重量均匀施用在载体的整个表面上。所使用的载体为胶版印纸Tauro Offset 90gm (Robert Horn Group)。使用可印性测试仪(printability tester) PhantomQD™ Proofer (HARPER Graphics GmbH) 和清筛辊(screen roll) 306 140 100 20.0C(理论凹体积(scoop volumn)约31cm³/m²,雕刻角度(engraving angle)为60度, HARPER Graphics GmbH),在一步法中施用所述制剂。在恒定压力和约16g/m²的施用重量下,将制剂直接从雕花滚筒转移至条形纸上。将印刷过条形纸在环境空气中干燥至少一小时,然后检测印刷质量(通过视觉评估纸上上墨的均匀性)和熏烧行为。

[0140] 熏烧行为是通过以下方法检测的:将经涂布的条形纸纵向折叠,将它们的一端点燃,吹灭所形成的火焰并将它们置于防火载体上,以使其完全地熏烧下去。将条形纸熏烧掉或碳化的程度认为是经涂布的条形纸的熏烧行为的量度。

[0141] 表4:根据实施例2制备的可熏烧的杀虫产品的涂布质量和熏烧行为。

[0142]

可熏烧的杀虫产品			
所施用的制剂	F1 A	F1 B	F1 C
施用重量(g/m ²)	16	16	16
涂布质量	均匀	均匀	不均匀
熏烧行为	完全	完全	不完全

[0143] 图1显示根据实施例2制备的可熏烧的杀虫产品的涂布质量(所施用的制剂,从左至右:F1 A、F1 B和F1 C)。F1 A和F1 B显示均匀的涂布,而在F1 C中可识别出不均匀的涂布。

[0144] 实施例3:本发明的不含芳香剂的制剂以及可熏烧的杀虫产品的制备的描述

[0145] 与实施例1类似,按照上面所指出的制备方案(参见第21页),采用四氟苯菊酯而不使用芳香剂制备了本发明的以下制剂D (FL D)。

[0146]

制剂	F1 D
组成	重量%
四氟苯菊酯,工业级	3.30
Solvesso 100	20.00
司盘80	5.70
吐温80	1.95
硝酸钾	12.50
水	56.55
共计	100.00

[0147] 以类似于实施例2的方法,将制剂D用于制备杀虫纸。使用可印性测试仪 PhantomQD™ Proofer (HARPER Graphics GmbH) 和清筛辊306 140 100 20.0C(理论凹体积约31cm³/m²,雕刻角度为60度, HARPER Graphics GmbH),在一步法中将所述制剂施用于胶版印纸Tauro Offset 90 gm (Robert Horn Group)。在恒定的压力和有效地约16g/m²的施用重量下,将比导电率<0.1mS/cm的W/O制剂直接从雕花滚筒转移至条形纸。所述纸随后在环

境空气中干燥后,即可获得均匀上墨的杀虫纸。该杀虫纸张完全地被熏烧掉。

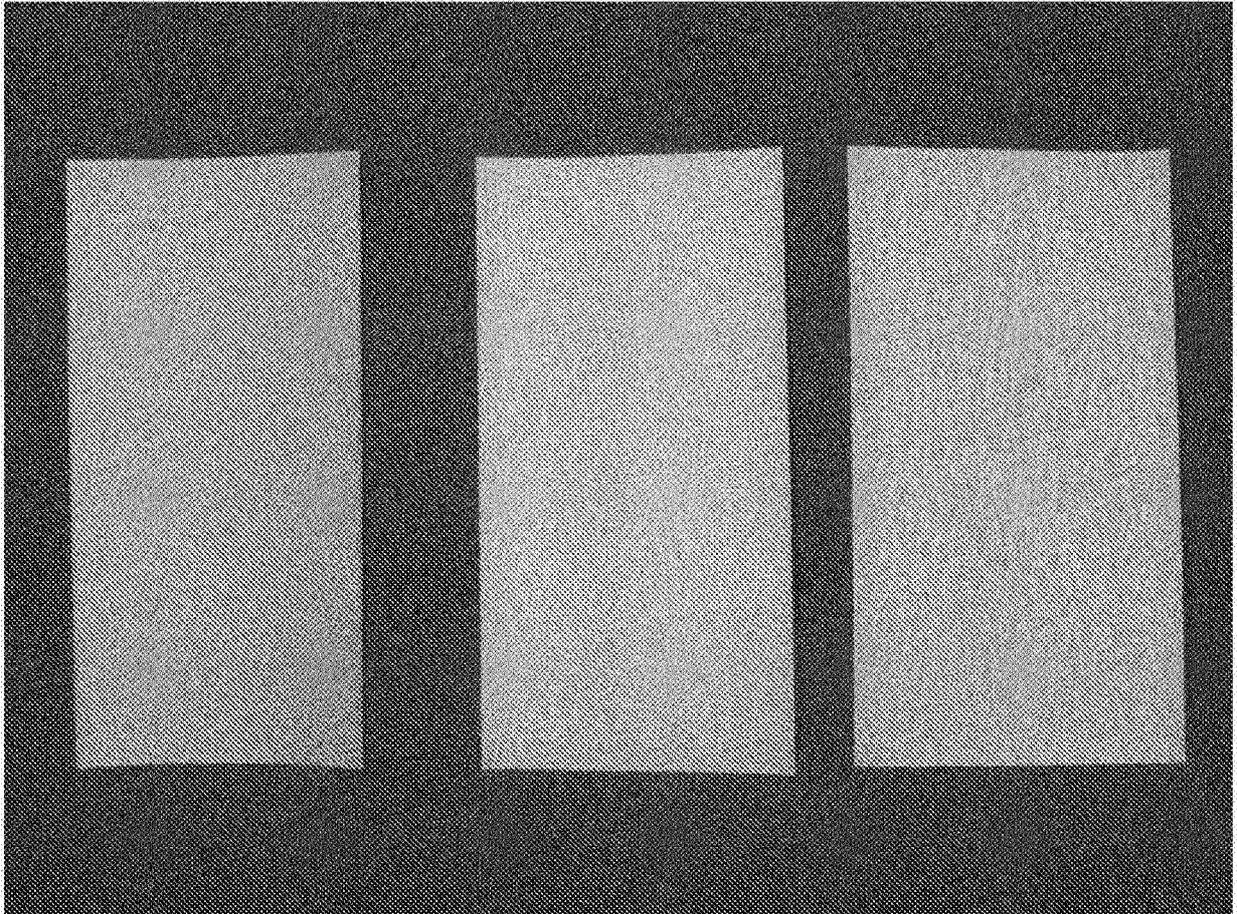


图1