

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 53/00

A01N 25/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97117306.0

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102339C

[22] 申请日 1997.8.7 [21] 申请号 97117306.0

[30] 优先权

[32] 1996. 8. 7 [33] JP [31] 208464/1996

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 田中康顺 松永忠功

[56] 参考文献

GB1256417A 1968.01.01 A01N9/08

GB2243297A 1991.10.30 A01N43/50

审查员 杨 明

[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 全 菁

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 杀虫气雾组合物及制备该组合物的
杀虫组合物

是适合于运输和贮存的原料组合物，可用于制备本
发明杀虫气雾组合物。

[57] 摘要

本发明涉及一种杀虫组合物，它包含(a)0.1 - 10wt%的菊酸 2, 4 - 二氧化 - 1 - (2 - 丙炔基)咪唑烷 - 3 - 基甲酯，(b)2.5 - 50wt%的 16 - 19 个碳原子的脂肪酸酯，(c)2.5 - 30wt%的脱水山梨醇脂肪酸酯，(d)0.5 - 1wt%的至少一种选自下列的醇：乙醇、1 - 丙醇、2 - 丙醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇和甘油，和(e)40 - 93.5wt%的 8 - 18 个碳原子的饱和烃；一种杀虫气雾组合物，它包含 5 - 30wt%的所述杀虫组合物，40 - 85wt%的水和 10 - 50wt%的挥发剂；一种防治有害昆虫的方法，它包含将所述杀虫气雾组合物施于有害昆虫。 本发明杀虫气雾组合物是稳定的，即，在摇晃后以极慢的速率分离呈现水相和有机相。而且，本发明杀虫组合物是本发明杀虫气雾组合物的预混物，它在静置时几乎没有沉淀的麻烦，因此它

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种杀虫组合物，它包含 (a) 0.1 - 10wt% 的菊酸 2, 4 - 二氧代 - 1 - (2 - 丙炔基) 咪唑烷 - 3 - 基甲酯，(b) 2.5 - 50wt% 的 16 - 19 个碳原子的脂肪酸酯，(c) 2.5 - 30wt% 的脱水山梨醇脂肪酸酯，(d) 0.5 - 1wt% 的丙二醇和 (e) 40 - 93.5wt% 的 8 - 18 个碳原子的饱和烃。

2. 一种杀虫气雾组合物，它包含 5 - 30wt% 的权利要求 1 的杀虫组合物，40 - 85wt% 的水和 10 - 50wt% 的挥发剂。

3. 一种防治有害昆虫的方法，它包括向有害昆虫施用根据权利要求 2 的杀虫气雾组合物。

4. 一种防治蟑螂的方法，它包括向蟑螂施用根据权利要求 2 的杀虫气雾组合物。

杀虫气雾组合物及制备该组合物的杀虫组合物

本发明涉及杀虫气雾组合物和用于制备该组合物的杀虫组合物。

菊酸 2,4-二氧代-1-(2-丙炔基)咪唑烷-3-基甲酯是一种杀虫化合物，它公开于 US 4,176,189 中，且在 GB 2,243,297B 中可知此化合物的杀虫活性，特别是对蟑螂的杀虫活性，可以通过加入某些酯化合物来增强。

然而，含有菊酸 2,4-二氧代-1-(2-丙炔基)咪唑烷-3-基甲酯作为活性成分，且对蟑螂的防治效果增强和稳定性优异的杀虫水基气雾组合物是未知的。特别是，在水基气雾剂的情况下，由于它们易于分离呈现水相(乳液)和有机相，即使在喷雾前将其摇晃，在喷雾期间也分离呈现水相和有机相，结果杀虫活性通常是不稳定的。

本发明提供一种杀虫气雾组合物，它是一种含有菊酸 2,4-二氧代-1-(2-丙炔基)咪唑烷-3-基甲酯作为活性成分且有优异的稳定性的水基气雾剂，所谓稳定性优异是将其摇晃后，以极慢速率分离呈现水相和有机相，还提供了一种用于制备该气雾组合物的杀虫组合物。

本发明杀虫组合物包含(a)0.1-10wt%的菊酸 2,4-二氧代-1-(2-丙炔基)咪唑烷-3-基甲酯，(b)2.5-50wt%的 16-19 个碳原子的脂肪酸酯，(c)2.5-30wt%的脱水山梨醇脂肪酸酯，(d)0.5-1wt%的至少一种选自下列的醇：乙醇、1-丙醇、2-丙醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇和甘油，优选丙二醇，和(e)40-93.5wt%的 8-18 个碳原子的饱和烃，优选 12-16 个碳原子的直链饱和烃。此杀虫组合物在活性成分的贮藏稳定性上也十分优异。

本发明杀虫气雾组合物包含 5-30wt%的上述杀虫组合物、40-85wt%的水和 10-50wt%的挥发剂，它是一种水基气雾剂，具有优异的稳定性，即，将其摇晃后，以极慢的速率分离呈现水相和有机相。而且，本发明杀虫气雾组合物具有充分的击倒效力和杀虫活性，且其中所含有的有效成分在贮存期间稳定。

在本发明中,所述的 16-19 个碳原子的脂肪酸酯采用的是公开于 GB 2,243,297B 中的酯,从杀虫组合物稳定性的角度来考虑,优选的是单羧酸酯,其实例包括肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、月桂酸己酯等。

用于本发明的脱水山梨醇脂肪酸酯是通常所知的乳化剂,且脱水山梨醇脂肪酸酯的实例是脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单油酸酯等。可以使用商业可得的 Rheodol SP-L10(由花王株式会社生产的脱水山梨醇单月桂酸酯)和 Rheodol SP-O10(由花王株式会社生产的脱水山梨醇单油酸酯)。

用于本发明的 8-18 个碳原子的饱和烃的实例包括正链饱和烃(正链烷烃)、支链饱和烃(异链烷烃)、环状饱和烃(环烷烃)。可以采用商业可得的 Norpar 15(由埃克森化学公司生产的 14-18 个碳原子的正烷烃)、Neochiozol(由 Chuo Kasei Kogyo Co., Ltd. 生产的 12-14 个碳原子的正烷烃)、Exxsol D-40(由埃克森化学公司生产的 8-11 个碳原子的饱和环烷烃和链烷烃)、Exxsol D-80(由埃克森化学公司生产的 10-13 个碳原子的饱和环烷烃和链烷烃)和 Isopar G(由埃克森化学公司生产的 9-11 个碳原子的饱和异链烷烃)。

除了上面的成分(a)-(e)外,本发明杀虫组合物还可以含有其它杀虫活性成分、增效剂、稳定剂等。

其它杀虫活性成分的实例包括苯醚菊酯、苯醚氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯、高氰戊菊酯、醚菊酯和残杀威等。它们在本发明杀虫组合物中的含量为大约为 0-15wt %。增效剂的实例包括胡椒基丁醚、MGK264、N-(2-乙基己基)-1-异丙基-4-甲基二环[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酰亚胺和八氯二丙醚等。增效剂在本发明杀虫组合物中的含量为大约 0-20wt %。稳定剂的实例包括苯酚衍生物如 BHT 和 BHA、双酚衍生物、芳基胺如苯基- α -萘基胺、苯基- β -萘基胺和氨基苯乙醚与丙酮的缩合物;二苯甲酮等等。

本发明杀虫气雾组合物是通过将水和本发明杀虫组合物引入气雾剂容器中,并向其中加入挥发剂而获得的。如果需要,还可以向本发明的杀虫气雾组合物中加入金属腐蚀抑制剂和防腐剂如苯甲酸钠和苯甲酸铵以及香料等。

挥发剂包括液化石油气、二甲醚及其混合物等。

所用的水优选是去离子水或蒸馏水。

本发明杀虫气雾组合物最适合于利用其快速击倒活性来防治蟑螂，特别是防治如下种类的蟑螂：德国蜚蠊(Blattella germanica)、烟色大蠊(Periplaneta fuliginosa)、美洲大蠊(Periplaneta americana)、大褐大蠊(Periplaneta brunnea)、东方蜚蠊(Blatta orientalis)、lobster cockroach(Nauphoeta cinerea)、日本大蠊(Periplaneta japonica)、澳洲大蠊(Periplaneta australasiae)、长须蜚蠊(Supella longipalpa)、马德拉蜚蠊(Leucophaea maderae)、(Neostylopyga rhombifolia)。本组合物也可以有效地防治其它害虫，例如双翅目害虫例如蚊类如淡色尖音库蚊(Culex pipiens pallens)、三带喙库蚊(Culex tritaeniorhynchus)、埃及伊蚊(Aedes aegypti)和中华按蚊(Anopheles sinensis)；摇蚊、家蝇类如家蝇(Musca domestica)、厩腐蝇(Muscina stabulans)、黄腹厕蝇(Fannia canicularis)；肉蝇类、arthomyiid 蝇类；葱蝇；果蝇类；黄猩猩果蝇类；毛蠓类；ghats；水虻等等；膜翅目害虫，例如蚂蚁、胡蜂、肿腿蜂、锯蜂等；等翅目害虫例如家白蚁(Coptotermes formosanus Shiraki)；黄胸散白蚁(Reticulitermes speratus)等。

本发明杀虫组合物是所谓的预混合物(工业中间体)，用于制备本发明杀虫气雾组合物。本发明杀虫组合物在室温下静置时，几乎不造成沉淀的问题。因此，本杀虫组合物是适合于运输和贮存的组合物，可用于制备本发明杀虫气雾组合物。

本发明用下列实施例作更详细的说明。

首先，给出本发明杀虫组合物的制备实施例。

实施例 1

将 1.6wt% 的 1R-顺, 反-菊酸 2, 4-二氧化-1-(2-丙炔基)咪唑烷-3-基甲酯(下文称作“imiprothrin”)、20wt% 的肉豆蔻酸异丙酯、6wt% 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt% 的丙二醇和 71.9wt% 的 Norpar 15(上述)混合，获得本发明杀虫组合物(1)。

让本发明杀虫组合物(1)在室温下静置一天，观察到其无沉淀，且仍保

持均匀。

实施例 2

按照实施例 1 中的相同方式, 获得本发明杀虫组合物(2), 不同的是用 20wt % 的棕榈酸异丙酯代替 20wt % 的肉豆蔻酸异丙酯。

让本发明杀虫组合物(2) 在室温下静置一天, 观察到其无沉淀, 且仍保持均匀。

实施例 3

将 2wt % imiprothrin、22wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、10wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、1wt % 的丙二醇和 65wt % 的 Neo-chiozol(上述) 混合, 获得本发明杀虫组合物(3)。

实施例 4

将 3wt % imiprothrin、20wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、10wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 66.5wt % 的 Neo-chiozol(上述) 混合, 获得本发明杀虫组合物(4)。

实施例 5

按照实施例 4 中的相同方式, 获得本发明杀虫组合物(5), 不同的是肉豆蔻酸异丙酯用量为 40wt %, 而不是 20wt %, 并且 Neo-chiozol 用量为 46.5wt %, 而不是 66.5wt %。

实施例 6

将 1.6wt % imiprothrin、21.6wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、6wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 70.3wt % 的 Norpar 15(上述) 混合, 获得本发明杀虫组合物(6)。

实施例 7

将 1.6wt % imiprothrin、4wt % 的 MGK 264(增效剂)、21.6wt % 的

肉豆蔻酸异丙酯、6wt %的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt %的丙二醇和66.3wt %的 Norpar 15(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(7)。

实施例 8

将 0.4wt % imiprothrin、1.2wt %的 1R-反式菊酸(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯(另一种杀虫活性成分)、20wt %的肉豆蔻酸异丙酯、6wt %的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt %的丙二醇和 71.9wt %的 Norpar 15(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(8)。

实施例 9

将 0.4wt % imiprothrin、1.2wt %的高氰戊菊酯(另一种杀虫活性成分)、20wt %的肉豆蔻酸异丙酯、6wt %的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt %的丙二醇和 71.9wt %的 Norpar 15(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(9)。

实施例 10

将 0.4wt % imiprothrin、1.2wt %的氯氰菊酯(另一种杀虫活性成分)、20wt %的肉豆蔻酸异丙酯、6wt %的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt %的丙二醇和 71.9wt %的 Norpar 15(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(10)。

实施例 11

将 1.6wt % imiprothrin、10.0wt %的 MGK 264(增效剂)、11.6wt %的肉豆蔻酸异丙酯、6.0wt %的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt %的丙二醇和 70.3wt %的 Norpar 15(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(11)。

实施例 12

将 1.6wt % imiprothrin、21.6wt %的肉豆蔻酸异丙酯、5.0wt %的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt %的丙二醇和 71.3wt %的 Norpar 15(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(12)。

实施例 13

将 0.5wt % imiprothrin、0.5wt % 1R-反式菊酸(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯(另一种杀虫活性成分)、2.5wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、2.5wt % 的 Rheodol SP-010(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 93.5wt % 的 Exxsol D-40 混合, 获得本发明杀虫组合物(13)。

实施例 14

将 0.5wt % imiprothrin、0.5wt % 高氰戊菊酯(另一种杀虫活性成分)、2.5wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、2.5wt % 的 Rheodol SP-010(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 93.5wt % 的 Exxsol D-40(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(14)。

实施例 15

将 0.5wt % imiprothrin、0.5wt % 高氰戊菊酯(另一种杀虫活性成分)、2.5wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、2.5wt % 的 Rheodol SP-010(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 93.5wt % 的 Exxsol D-80(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(15)。

实施例 16

将 0.4wt % imiprothrin、0.4wt % 1R-反式菊酸(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯(另一种杀虫活性成分)、20.4wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、5.0wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 73.3wt % 的 Neo-chiozol(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(16)。

实施例 17

将 0.4wt % imiprothrin、0.4wt % 高氰戊菊酯(另一种杀虫活性成分)、20.4wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、5.0wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 73.3wt % 的 Neo-chiozol(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(17)。

实施例 18

将 0.4wt % imiprothrin、0.4wt % 氯氰菊酯(另一种杀虫活性成分)、20.4wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、5.0wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 73.3wt % 的 Neo-chiozol(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(18)。

实施例 19

将 1.0wt % imiprothrin、1.0wt % 1R-反式菊酸(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯(另一种杀虫活性成分)、6.0wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、12.5wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 79.0wt % 的 Neo-chiozol(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(19)。

实施例 20

将 1.5wt % imiprothrin、0.5wt % 1R-反式菊酸(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基酯(另一种杀虫活性成分)、5.5wt % 的肉豆蔻酸异丙酯、5.0wt % 的 Rheodol SP-L10(上述)、0.5wt % 的丙二醇和 87.0wt % 的 Isopar G(上述)混合, 获得本发明杀虫组合物(20)。

由本发明杀虫组合物获得的杀虫气雾组合物的稳定性试验实施例示于下列。

实施例 21

用 20 重量份的本发明组合物、50 重量份的去离子水和 30 重量份的液化石油气制成一玻璃瓶气雾剂, 可以观察到含于其中的液体状态。在 25℃ 下贮存一周后, 将此玻璃瓶气雾剂以 2 秒钟的间隔反复直立和倒置 20 次。之后, 将之以水平状态直立, 测定在玻璃容器中混合物分离呈现水相和有机相的速率。分离速率用分离出的有机相宽度达到总宽度的 20 % 所需的时间来表达。结果示于表 1 中。

在表 1 中的对比实施例 1 显示采用与实施例 3 相同的方式获得的杀虫

组合物时的结果，对比实施例 1 与实施例 3 的不同只在于不采用 1wt % 的丙二醇，而是以额外的 1wt % 的 Neo-chiozol 来代替之；在表 1 中的对比实施例 2 显示采用与实施例 3 相同的方式获得的杀虫组合物时的结果，对比实施例 2 与实施例 3 的不同只在于不采用 22wt % 的肉豆蔻酸异丙酯，而是以额外的 22wt % 的 Neo-chiozol 来代替之。

表 1

	分离的有机相成为 20 % 所需的时间 (秒)
杀虫组合物 (3)	51
对比实施例 1	20
对比实施例 2	20

由上表可见，本发明杀虫气雾组合物可以保持杀虫组合物、水和挥发剂的稳定乳液相当长一段时间。

实施例 22

将 25wt % 的本发明杀虫组合物和 55wt % 的浓度为 0.2wt % 的苯甲酸铵水溶液装入气雾剂容器中。当容器装上气雾阀后，由阀部分充入 20wt % 的液化石油气，制备成气雾组合物。试验气雾组合物在 40 °C 下贮存 6 个月。用气相色谱分析各成分的含量，获得残留率。表 2 显示所得的结果。

表 2

	残留率(%) Imiprothrin	残留率(%) MGK 264
杀虫组合物 (7)	100	100
杀虫组合物 (12)	100	—

实施例 23

将 20wt % 的本发明杀虫组合物和 60wt % 的去离子水装入气雾剂容器中。当容器装上气雾阀后，由阀部分充入 20wt % 的液化石油气，制备成气

雾组合物。试验气雾组合物在 40℃ 下贮存 3 个月。用气相色谱分析活性成分的含量, 获得残留率。表 3 显示所得的结果。

表 3

	残留率(%) Imiprothrin	残留率(%) 其它活性成分
杀虫组合物(13)	100	95.1
杀虫组合物(14)	100	93.5

本发明杀虫气雾组合物的杀虫试验实施例示于下列。

实施例 24

将十只(五只雄虫和五只雌虫)德国蜚蠊 (*Blattella germanica*) 放入圆筒容器(直径 13cm, 高 10cm) 中, 在离容器底部 1cm 处有一 40 目的网。将此容器放于玻璃圆筒(直径 20cm, 高 60cm) 中。之后将预定量的气雾剂喷雾至蟑螂上, 并将玻璃圆筒迅速盖好。喷雾后三十秒, 将容器从圆筒中取出。在喷雾后 1、2、3、5、7、10、15 和 20 分钟计数击倒的蟑螂数。试验重复 5 次, 通过用 Blis 禁止法 (prohibit method) 计算由平均结果得到 KT_{50} 值 (50 % 蟑螂被击倒所需时间)。结果示于表 4 中。

表 4

给定的气雾组合物和组合物的成分 (wt %)		喷雾量 (g)	KT ₅₀ 值 (分钟)
杀虫组合物 (4):	10	0.3	2.3
去离子水:	50		
液化石油气:	40		
杀虫组合物 (5):	10	0.3	3.1
去离子水:	50		
液化石油气:	40		
杀虫组合物 (6):	25	0.3	0.9
0.2wt% 苯甲酸铵溶液:	55		
液化石油气:	20		
杀虫组合物 (7):	25	0.6	0.7
0.2wt% 苯甲酸铵溶液:	55		
液化石油气:	20		
杀虫组合物 (11):	25	0.4	≤ 0.7
0.2wt% 苯甲酸铵溶液:	55		
液化石油气:	20		
杀虫组合物 (12):	25	0.6	≤ 0.7
0.2wt% 苯甲酸铵溶液:	55		
液化石油气:	20		

实施例 25

将 25wt % 的本发明杀虫组合物和 55wt % 的浓度为 0.2wt % 的苯甲酸铵水溶液装入气雾剂容器中。当容器装上气雾阀后, 由阀部分加压充入 20wt % 的液化石油气, 制备成气雾组合物。将 1.0g 气雾组合物由离 15cm x 15cm 的装饰胶合板 20cm 高处垂直均匀喷雾。直径 18cm、高 5cm 的圆柱塑料放在每块板上, 在圆柱塑料的内表面涂上人造黄油以防止蟑螂逃逸。十只(五只雌虫和五只雄虫)德国蜚蠊 (*Blattella germanica*: 拟除虫菊酯抗性品系) 放入圆柱塑料中, 迫使它们与试验组合物接触 2 小时。之后计数击倒的蟑螂数。试验重复三次, KT_{50} 值(击倒 50 % 的蟑螂所需的时间) 根据 Finney 的图解方法, 由击倒率和所用时间为坐标作图而获得。将试验用蟑螂进一步移至装有水和饵料的杯中, 3 天后观察其死亡率。气雾剂喷雾处理 1、5、14、21 和 28 天后, 用相同的装饰胶合板重复一系列试验。在试验的间隔期, 将装饰胶合板在 25 °C 下贮存。结果示于表 5 和表 6 中。

表 5

	KT ₅₀ (分钟)				
	1 天后	5 天后	14 天后	21 天后	28 天后
杀虫组合物 (16)	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
杀虫组合物 (17)	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	3.5
杀虫组合物 (18)	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	5.6

表 6

	死亡率 (%)				
	1 天后	5 天后	14 天后	21 天后	28 天后
杀虫组合物 (16)	100	100	100	100	100
杀虫组合物 (17)	100	100	100	100	100
杀虫组合物 (18)	100	100	100	100	97

本发明杀虫气雾组合物具有适合于水基气雾剂的性能, 即, 出现水相和有机相分离的速度极低, 这样它显示出恒定的优异杀虫效果。而且, 作

为气雾组合物预混物的本发明杀虫组合物是稳定的，静置时基本上没有沉淀问题，且它是适合于运输和贮存的原料组合物，可用于制备本发明杀虫气雾组合物。