

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

A01N 51/00

[12] 发明专利申请公开说明书

A01N 47/04 A01N 47/02

/(A01N47/02,51:

00,47:40,43:40)

[21] 申请号 96199397.9

[43]公开日 1999 年 1 月 27 日

[11]公开号 CN 1206333A

[22]申请日 96.12.16 [21]申请号 96199397.9

[30]优先权

[32]95.12.27 [33]DE [31]19548872.5

[86]国际申请 PCT/EP96/05644 96.12.16

[87]国际公布 WO97/24032 德 97.7.10

[85]进入国家阶段日期 98.6.26

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 H·乌尔 H·U·布施豪斯

M·库格勒 F·库尼施 H·施拉格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 温宏艳

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 增效的杀虫组合物

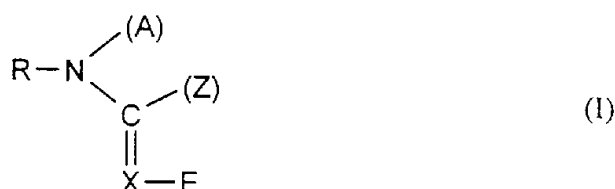
[57]摘要

本发明涉及保护工业材料和植物的锐劲特和烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂的杀虫组合物。

权 利 要 求 书

1. 杀微生物组合物和植物保护组合物, 其中含有增效有效量的锐劲特和至少一种烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂。

2. 根据权利要求1的组合物, 其中含有锐劲特和至少一种式(I)化合物



10

其中

R 代表氢, 可选择取代的酰基, 烷基, 芳基, 芳烷基, 杂芳基或杂芳烷基;

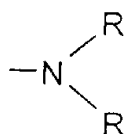
A 代表氢, 酰基, 烷基, 芳基系列的单官能基或代表连于基团 Z 的双官能基;

E 代表拒电子基;

X 代表基团-CH=或=N-, 其中基团-CH=可代替 H 原子连接到基团 Z 上;

Z 代表烷基, -O-R, -S-R 系列的单官能基,

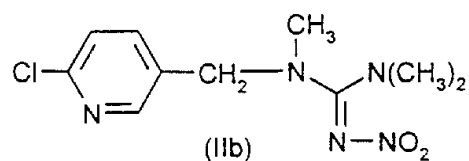
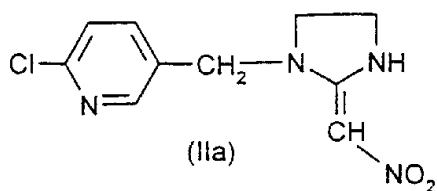
20



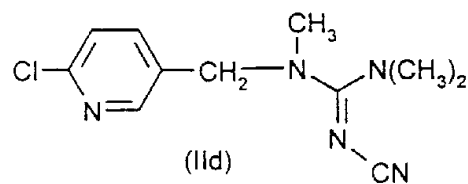
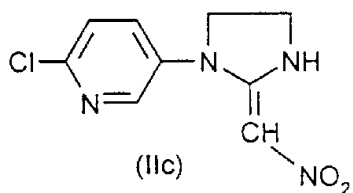
或代表连于基团 A 或基团 X 的双官能基。

3. 根据权利要求1的组合物, 其中含有锐劲特和至少一种式(II a)-(II i)的化合物

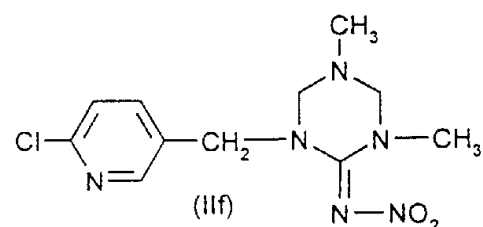
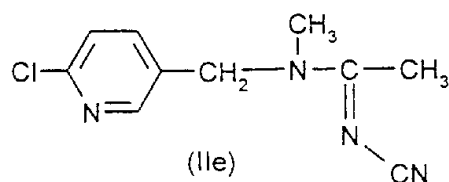
5



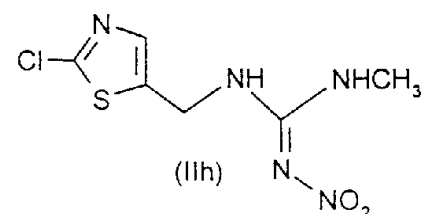
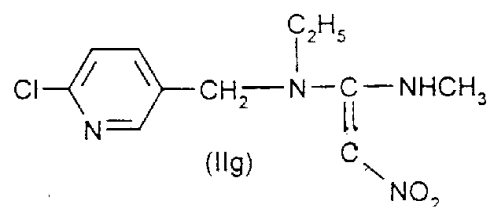
10



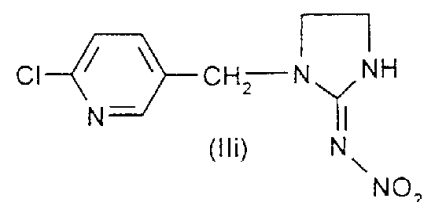
15



20



25



4. 根据权利要求1-3的组合物,其中含有1:100至100:1的锐劲特和烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂。

5. 保护木材的组合物,其中除了保护木材的常规组合物成分外,还含有增效有效量的锐劲特和至少一种烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂。

6. 保护工业材料免受昆虫侵袭的方法, 其特征在于将增效有效量的锐劲特和至少一种烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂施用到被保护的 material 上, 或用上述组合物处理材料。

5 7. 应用增效有效量的锐劲特和至少一种烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂保护工业材料和植物及其成分和它们的聚集处免受昆虫侵袭。

8. 保护木材组合物的制备方法, 其特征在于将增效有效量的锐劲特和至少一种烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂与保护木材常规组合物成分混合, 如果适合, 还可与其它活性化合物混合。

说明书

增效的杀虫组合物

5 本发明涉及保护工业材料和作为植物保护剂的锐劲特 (fipronil) 和烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂的增效杀虫组合物。

已知锐劲特可用来防治侵害木材的动物 (EP-295 117; US-PS 5 232 940)。上述化合物的优点是具有很低的蒸气压。

10 可是,当单独使用锐劲特本身时需要相对高的浓度。将所需足够的活性浓度释放到被保护的木材的深处是非常困难的。

而且,还已知烟酸乙酰基胆碱的激动剂和拮抗剂可用来防治昆虫和侵害木材的动物。在此,还可使用相对高浓度的上述活性化合物,在木材的浅层得到急性效果。在许多情况下,亚致死剂量能够改变动物品种的行为,但在许多情况下上述毒性作用是可逆的。

15 现已发现锐劲特和至少一种式 (I) 的乙酰胆碱受体的激动剂或拮抗剂的组合物,具有增效活性并适用于工业材料保护,特别是木材可免受害虫侵袭。上述组合物还适合在植物保护中防治有害动物。由于具有增效作用,可使用较低剂量的活性化合物,即,组合物的活性大于单个成分的活性。

20 烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂或拮抗剂是已知化合物,下述公开物中描述了上述化合物:

欧洲专利公开号 EP-464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 686, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389;

德国公开号 DE-3 639 877, 3 712 307;

日本公开号 JP-03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072;

30 美国专利号 US-5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5, 034 404;

PCT 专利申请号 WO 91/17 659, 91/4965;

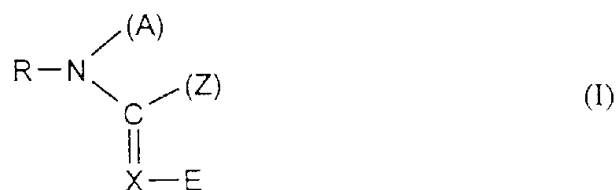
法国申请号 FR 2 611 114;

巴西申请号 BR 88 03 621。

上述出版物中的通式和所述定义以及在此所述单个化合物,可明确地在本文中结合参考。

上述化合物中的一些化合物归纳为术语硝基亚甲基化合物和相关化合物。

优选的,将上述化合物归纳为通式 (I)



其中

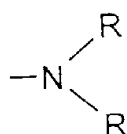
R 代表氢,可选择取代的酰基,烷基,芳基,芳烷基,杂芳基或杂芳烷基;

A 代表氢,酰基,烷基,芳基系列的单官能基或代表连于基团 Z 的双官能基;

E 代表拒电子基;

X 代表基团-CH=或=N-,其中基团-CH=可代替 H 原子连接到基团 Z 上;

Z 代表烷基,-O-R,-S-R 系列的单官能基,



或代表连于基团 A 或基团 X 的双官能基。

特别优选给出的式 (I) 化合物的基团定义如下:

R 代表氢和代表可选择取代的酰基,烷基,芳基,芳烷基,杂芳基或杂芳烷基系列的基团。

酰基的实例为甲酰基,烷基羰基,芳基羰基,烷基磺酰基,芳基磺酰基,(烷基)-(芳基)-磷酰基,这些基团可被其本身取代;

烷基的实例为 C₁-C₁₀ 烷基,特别是 C₁-C₄ 烷基,尤其是甲基,乙基,异

丙基, 仲或叔丁基, 这些基团可被其本身取代。

芳基的实例为苯基, 萘基, 特别是苯基。

芳烷基的实例是苯甲基, 苯乙基。

5 杂芳烷基的实例为多至 10 个环原子和 N, O, S, 特别是 N 作为环杂原子的杂芳基。特别的实例为苯硫基, 呋喃基, 噻唑基, 咪唑基, 吡啶基, 苯并噻唑基。

杂芳烷基的实例为多至 6 个环原子和 N, O, S, 特别是 N 作为环杂原子的杂芳甲基, 杂芳乙基。

以例示和参考的方式述及的取代基为:

10 优选具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子的烷基, 如甲基, 乙基, 正和异丙基和正, 异和叔丁基; 优选具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子的烷氧基, 如甲氧基, 乙氧基, 正和异丙氧基和正, 异和叔丁氧基; 优选具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子的烷硫基, 如甲硫基, 乙硫基, 正和异丙硫基和正, 异和叔丁硫基; 优选具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子和优选
15 具有 1 至 5, 特别是 1 至 3 个相同或不同卤原子的卤代烷基, 优选的卤原子是氟, 氯或溴, 特别是氟, 如三氟甲基, 羟基; 卤素, 优选氟, 氯, 溴和碘, 特别是氟, 氯和溴, 氰基; 硝基; 氨基; 每个烷基优选具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子的单烷基-和二烷基氨基, 如甲基氨基, 甲基乙基氨基, 正和异丙基氨基和甲基-正丁基氨基; 羧基, 优选具有 2 至 4, 特别是 2
20 至 3 碳原子的羧烷氧基, 如羧甲氧基和羧乙氧基; 磺基 ($-SO_3H$); 优选具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子的烷基磺酰基, 如甲基磺酰基和乙基磺酰基; 优选具有 6 或 10 芳碳原子的芳基磺酰基, 如苯基磺酰基, 以及杂芳氨基和杂芳烷基氨基如氯吡啶基氨基和氯吡啶基甲基氨基。

25 A 代表氢和可选择取代的酰基, 烷基, 芳基系列的基团, 其优选为上述定义, A 还代表双官能基。实例包括可选择取代的具有 1 至 4, 特别是 1 至 2 碳原子的亚烷基, 取代基的实例为上述进一步述及的取代基。

30 A 和 Z 用其中的原子一起连接形成饱和或不饱和杂环。杂环还可含有 1 或 2 个相同或不同的杂原子和/或杂原子基团。优选的杂原子是氧, 硫或氮, 和优选的杂原子基团是 N-烷基, N-烷基中的烷基优选含有 1 至 4, 特别是 1 至 2 个碳原子。烷基的实例包括甲基, 乙基, 正和异丙基和正, 异和叔丁基。杂环含有 5 至 7, 优选是 5 或 6 个环原子。杂

环的实例包括吡咯烷, 哌啶, 哌嗪, 六次甲基亚胺, 吗啉和 N-甲基哌嗪。

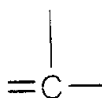
E 代表拒电子基, 特别的实例为 NO_2 , CN , 卤代烷基羰基如 1, 5-卤- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -羰基, 特别是 COCF_2 。

X 代表 $-\text{CH}=\text{}$ 或 $-\text{N}=\text{}$

5 Z 代表可选择取代的烷基, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{NRR}$, 其中 R 和取代基优选为上述定义。

Z, 与其连接的原子和代替 X 的基团,

10

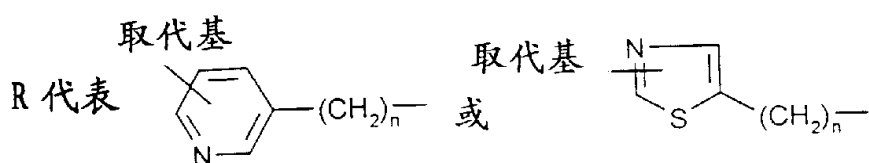


15

一起形成饱和或不饱和杂环。杂环还可含有 1 或 2 个相同或不同的杂原子和/或杂原子基团。优选的杂原子是氧, 硫或氮, 和优选的杂原子基团是 N-烷基, N-烷基中的烷基含有 1 至 4, 特别是 1 至 2 个碳原子。烷基的实例包括甲基, 乙基, 正和异丙基和正, 异和叔丁基。杂环含有 5 至 7, 优选是 5 或 6 个环原子。杂环的实例包括吡咯烷, 哌啶, 哌嗪, 六次甲基亚胺, 吗啉和 N-甲基哌嗪。

烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂和拮抗剂优选为式 (I) 化合物

20



25

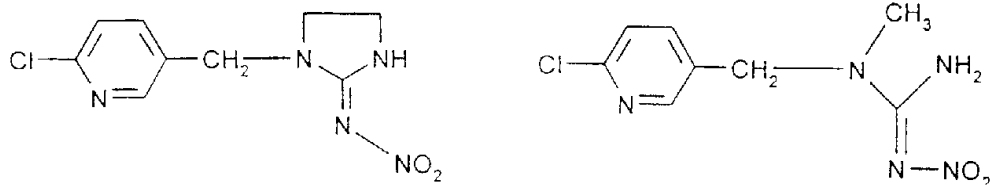
其中

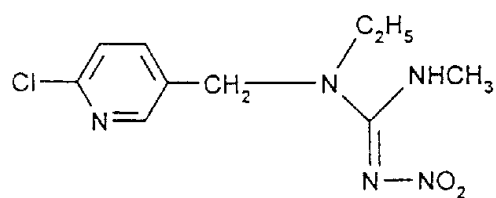
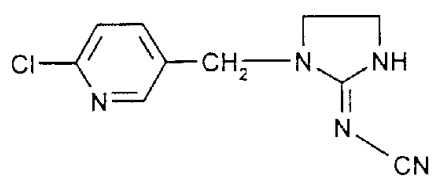
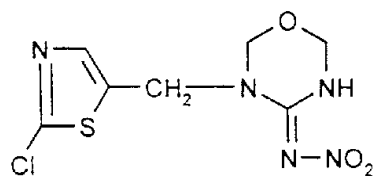
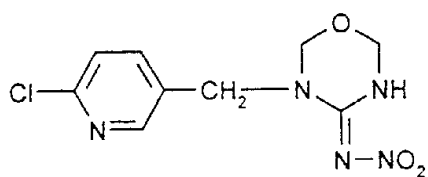
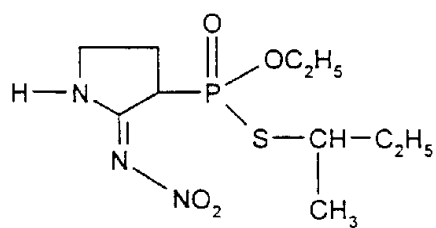
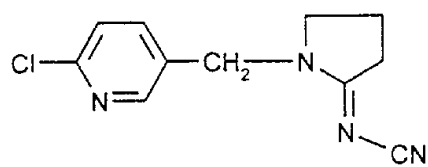
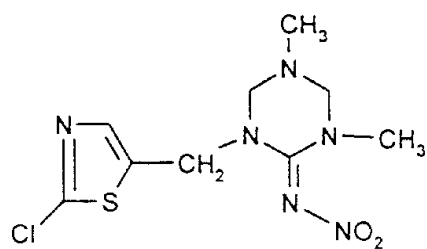
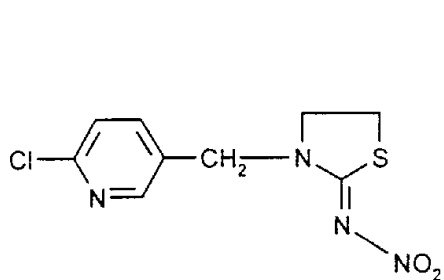
n 代表 1 或 2,

取代基代表上述取代基之一, 特别是卤素, 特别是氯, 和 A, Z, X 和 E 为上述定义。

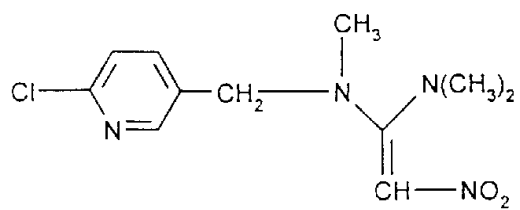
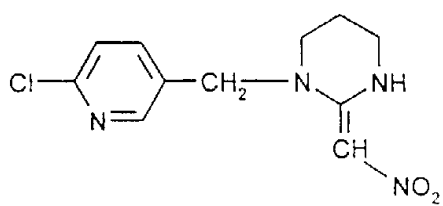
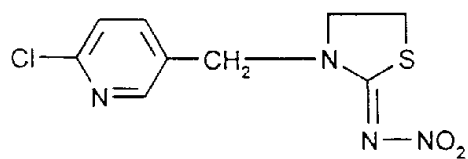
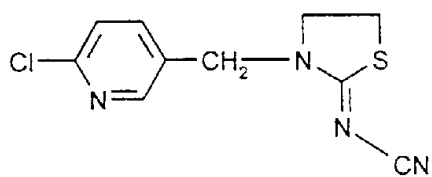
具体的实例为下述化合物:

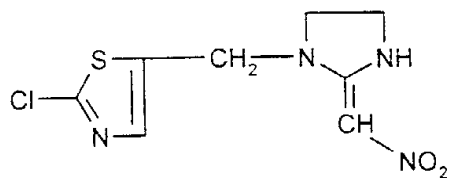
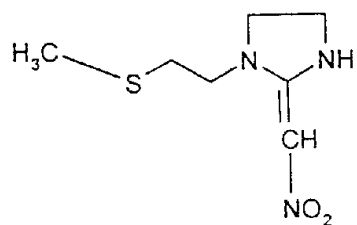
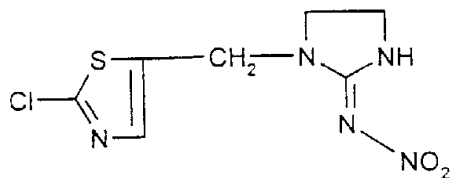
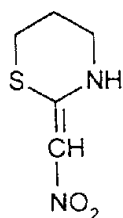
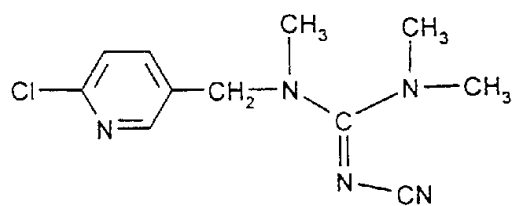
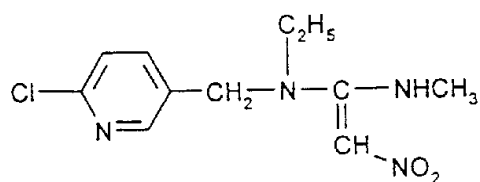
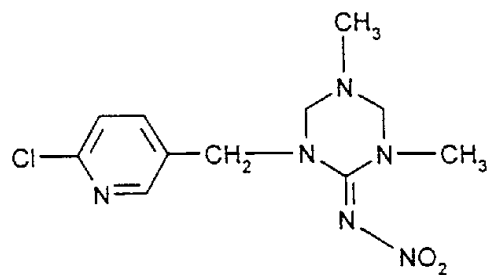
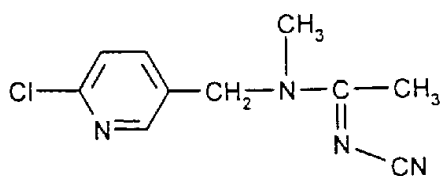
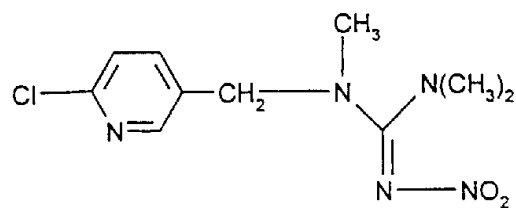
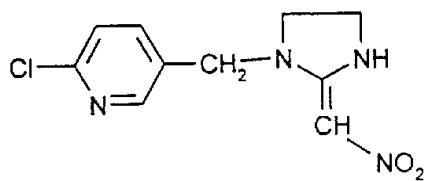
30



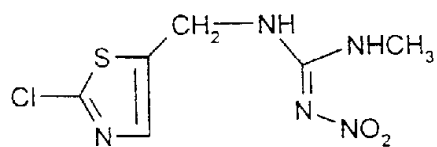


5



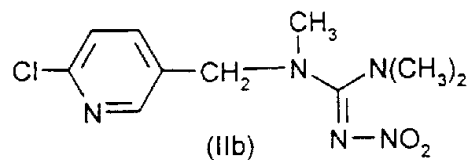
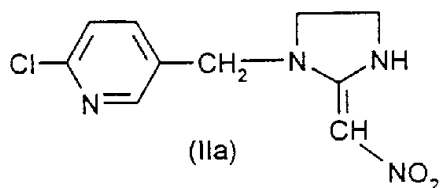


5

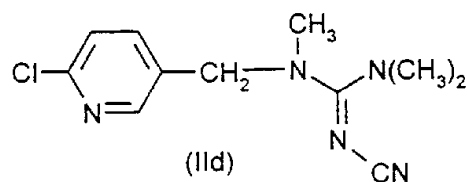
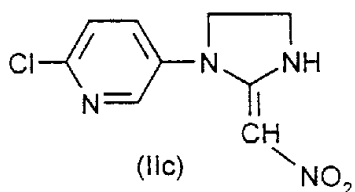


更特别优选的烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂和拮抗剂是下式的化合物:

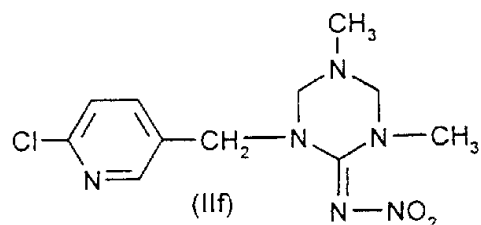
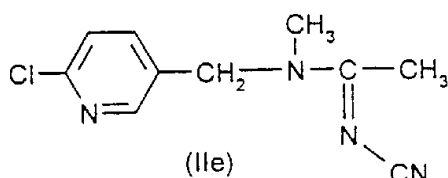
5



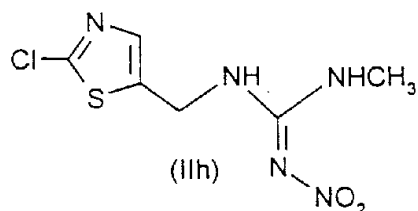
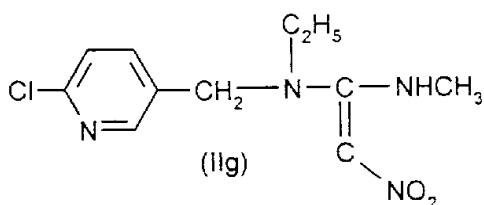
10



15

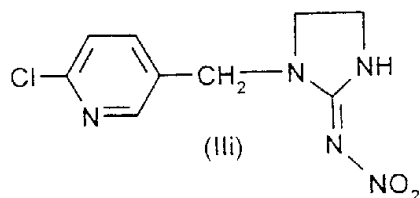


20



特别是下式的化合物:

25



30

锐劲特和式(I)的烟酸乙酰基胆碱受体的激动剂和拮抗剂的活性化合物组合物非常适用于工业材料保护,特别可使木材免受侵害木材的昆虫的侵袭,昆虫例如为

1. 甲虫

北美家天牛, 黄虎天牛 (*Chlorophorus pilosis*), *anabium punctatum*, 红毛窃蠹 (*Xestobium rufovillosum*), 梳角细脉窃蠹 (*Ptilinus pecticornis*), *Dendrobium pertinex*, 松芽枝窃蠹 (*Ernobius mollis*), *Priobium carpini*, 欧洲竹粉蠹, 美洲粉蠹, 平颈粉蠹, 桤粉蠹, 柔毛粉蠹 (*Lyctus pubescens*), 粉蠹 (*Trogoxylon aequale*), 鳞毛粉蠹 (*Minthea rugicollis*), 材小蠹, 棘胫小蠹, 咖啡黑长蠹, 榭黑长蠹, 褐异翅长蠹 (*Heterobostrychus bruneus*), 长蠹, 竹长蠹

2. 革翅目

10 钢青小树蜂, 枞大树蜂, 泰加大树蜂 (*Urocerus gigas taignus*), 大树蜂 (*Urocerus augur*)

3. 等翅目

木白蚁 (*Kaloterms flavicollis*), 麻头堆砂白蚁 (*Cryptoterms brevis*), 印巴结构木异白蚁 (*Heteroterms indicola*), 黄胸散白蚁, 15 犀白蚁 (*Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucilugus*), 达尔文澳白蚁, 内华达古白蚁 (*Zootermopsis nevadensis*), 台湾家白蚁。

使用的式 (I) 化合物和锐劲特的比例, 和组合物的总量是根据昆虫的种类和发生期而确定的。最佳的比例和总的使用量是根据每次使用时的一系列试验确定的。通常, 式 (I) 化合物和锐劲特的比例是 1:100 至 100:1, 优选 1:10 至 10:1。

通常, 根据本发明的活性化合物组合物可被配制成保护木材的各种组合物和制剂, 例如通过将活性化合物与溶剂或稀释剂, 乳化剂, 分散剂和/或粘着剂或固定剂, 防水剂, 混合, 如果需要与干燥剂和紫外稳定剂和, 如果需要, 与着色剂和颜料和其它加工助剂混合, 或作为保护木材的其它制剂的一种添加剂。

使用的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或油或油型的有机化学溶剂或低挥发的溶剂混合物和/或极性有机化学溶剂或溶剂混合物和/或水和至少一种乳化剂和/或湿润剂或它们组成物。

30 优选使用的有机化学溶剂是挥发数大于 35 和闪点超过 30℃, 特别优选超过 45℃ 的油或油型溶剂。使用的具有低挥发性并不溶于水中的如油或油型溶剂物质为适合的矿物油或其芳香馏份, 或含有矿物油

的溶剂混合物, 优选醇, 石油和/或烷基苯。

优选使用的物质是沸点范围 170 至 220℃的矿物油, 沸点范围 170 至 220℃的醇, 沸点范围 250 至 350℃的锭子油, 沸点范围 160 至 280℃的石油或芳烃, 松节油的香精等。

- 5 优选使用沸点范围 180 至 210℃的液体脂族烃, 或沸点范围 180 至 220℃的芳族和脂族烃的高沸点混合物和/或锭子油和/或单氯萘, 优选 α -单氯萘。

- 挥发数大于 35 和闪点超过 30℃, 优选超过 45℃的低沸点有机油或油型溶剂, 可部分地被高或中挥发度的有机溶剂代替, 条件是溶剂混合物的挥发数也是大于 35 和闪点超过 30℃, 优选超过 45℃, 和杀虫剂/杀菌剂混合物可溶于或乳化于上述溶剂混合物中。
- 10

优选的, 部分有机溶剂或溶剂混合物或极性脂族有机溶剂或溶剂混合物可被代替。优选使用的物质为含有羟基和/或酯基和/或醚基的脂族有机溶剂, 例如乙二醇醚, 酯等。

- 15 特别优选使用的溶剂/稀释剂是水, 如果适合与上述的一或多种有机溶剂/稀释剂, 乳化剂和分散剂组成混合物。

- 在本发明范围内使用的有机粘着剂为合成树脂和/或粘着性的干油, 它们是已知的, 可用水稀释和/或在使用的有机溶剂中可溶, 可分散或乳化的, 优选的粘着剂包括或包含丙烯酸树脂, 乙烯树脂, 例如聚乙
- 20 酸乙烯酯, 聚酯树脂, 聚缩合或聚加合树脂, 聚尿烷树脂, 醇酸树脂或改性醇酸树脂, 苯酚树脂, 烃树脂, 如茛-香豆素酮树脂, 硅氧烷树脂, 干植物和/或干油和/或以天然和/或合成树脂为基础的物理干燥粘着剂。

- 用作粘着剂的合成树脂可以乳液, 分散液或溶液形式使用。用量多达 10%重量的沥青或沥青物质也可用作粘着剂。另外, 还可使用现有
- 25 技术中已知的着色剂, 颜料, 防水剂, 去味剂, 和抑制剂或防腐剂等。

根据本发明的组合物或浓缩物优选包括, 至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或干植物油作为有机粘着剂。根据本发明优选使用的物质是油含量超过 45%重量, 优选 50 至 68%重量的醇酸树脂。

- 所有的或一些上述粘着剂可被固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)
- 30 代替。上述添加剂的可防止活性化合物的挥发和结晶或沉淀。它们优选代替 0.01 至 30%的粘着剂(以使用的 100%粘着剂为基础)。

增塑剂是邻苯二甲酸酯类物质如邻苯二甲酸二丁基酯, 邻苯二甲

酸二辛基酯,或邻苯二甲酸苄基丁基酯,磷酸酯,如磷酸三丁基酯,己二酸酯如二-(2-乙基己基)己二酸酯,硬脂酸酯如硬脂酸丁基酯或硬脂酸戊基酯,油酸酯如油酸丁基酯,甘油醚或相对高分子量乙二醇醚,甘油酯,和甲苯磺酸酯。

- 5 固定剂是以聚乙烯烷基醚为基础的化学物质,例如聚乙烯甲基醚,或酮类如二苯甲酮和亚乙基二苯甲酮,胺类,例如,烷醇胺,如单乙醇胺或氨。

- 10 可被根据本发明活性化合物混合物或包括这种混合物的组合物保护的木材的定义为:例如建筑木材,木梁,枕木,桥梁,栈桥,木质运载工具,木盒,地铺,容器,电线杆,木制套板,木窗和木门,胶合板,聚合板,接头,或通常用于房屋建筑或细木工的木材制品。

通过大规模工业浸渍方法,例如真空,双真空或加压工艺可得到对木材特别有效的保护。

- 15 用于保护木材或木材制品的杀虫组合物或浓缩物含有浓度为0.001至95%重量,特别是0.001至60%重量的活性化合物的组合物。

应用根据本发明的组合物,将可能以优越的方式用更有效的组合物代替市售的杀虫组合物。根据本发明的组合物表现有良好的稳定性并具有优越的宽广的杀虫谱。

- 20 在用前混配施用,如果需要根据本发明的组合物可以与其它杀虫剂的混合物形式存在,如果需要,还可以与一或多种杀菌剂的混合物形式存在,从而获得对损害木材和使木材褪色的真菌的加和活性。在许多情况下,可观察到增效作用。

可选择混合的杀虫剂的实例包括:

- 25 磷酸酯,如乙基谷硫磷,谷硫磷, α -1-(4-氯苯基)-4-(0-乙基,S-丙基)磷酰氧基-吡唑,毒死蜱,蝇毒磷,内吸磷,甲基内吸磷,二嗪农,敌敌畏,乐果,益果,醚菊酯,氯嘧啶磷,杀螟松,倍硫磷,庚虫磷,对硫磷,甲基对硫磷,伏杀磷,辛硫磷,乙基虫螨磷,虫螨磷,溴丙磷,丙硫磷,乙丙硫磷,三唑磷,和敌百虫;

- 30 氨基甲酸酯,如涕灭威,噁虫威, α -2-(1-甲基丙基)-苯基甲基氨基甲酸酯,丁叉威,丁酮氧威,西维因,呋喃丹,丁硫克百威,除线威,异丙威,灭多威,甲叉丙威,抗蚜威,猛杀威,残杀威和硫双灭多威;

有机硅化合物,优选二甲基(苯基)甲硅烷基-甲基 3-苯氧基苄基

醚,如二甲基-(4-乙氧基苯基)-甲硅烷基甲基 3-苯氧基苄基醚或(二甲基苯基)-甲硅烷基-甲基 2-苯氧基-6-吡啶基甲基醚,如二甲基-(9-乙氧基-苯基)-甲硅烷基甲基 2-苯氧基-6-吡啶基甲基醚或[(苯基)-3-(3-苯氧基苯基)-丙基](二甲基)-硅烷,如(4-乙氧基苯基)-[3-(4-氟-3-苯氧基苯基)-丙基]二甲基-硅烷灭虫硅醚(silafluofen);

合成除虫菊酯,如丙烯菊酯,甲体氯氰菊酯,生物苄呋菊酯,氯氰菊酯(bifenthrin),乙氧菊酯 β -氯氯氯菊酯,三氯氯氯菊酯,氯氯菊酯,溴氯菊酯, α -氯基-3-苯基-2-甲基苄基 2,2-二甲基-3-(2-氯-2-三氯-甲基乙烯基)环丙烷羧酸酯,甲氧菊酯,五氯苯菊酯,氰戊菊酯,氯氰戊菊酯,氯氯苯菊酯,氯胺氯菊酯,二氯苯醚菊酯,苄呋菊酯和四溴菊酯;

硝基亚胺和硝基亚甲基,如 1-[(6-氯-3-吡啶基)-甲基]-4,5-二氢-N-硝基-1H-咪唑-2-胺(咪蚜胺),N-[(6-氯-3-吡啶基)-甲基-] N^2 -氯基- N^1 -甲基乙酰胺脒吡醚(NI-25);

齐墩螨素,氯唑虫清(AC 303,630),乙酰甲胺磷,氯酯菊酯,棉铃威,氧涕灭威,艾氏剂,虫螨脒,甲基吡啶磷,苏云菌杆菌,亚胺硫磷,磷胺,腈,炔酮菊酯,丙虫磷,胺丙畏,发果,吡啶硫磷,除虫菊,哒螨酮,哒嗪硫磷,蚊蝇醚,啮硫磷,唑蚜威,鱼藤酮,氟化钠,六氟硅酸钠,治螟磷,磺酰基氟化物,焦油,伏虫隆,七氯菊酯,双硫磷,特丁磷,杀虫威,胺菊酯,0-2-叔丁基-噻啶-5-基-0 异丙基硫代磷酸酯,杀虫环,特丁叉威,甲基乙拌磷,四溴菊酯,杀虫隆,三甲威,蚜灭多,麦柯特尔(*Verticillium Lecanii*),二甲威,灭杀威,丙硫克百威,杀虫磺,氯氯菊酯,生物丙烯菊酯,MER 生物丙烯菊酯(S)-环戊烯基异构体,溴硫磷,乙基溴硫磷,噻嗪酮,硫线磷,多硫化钙,三硫磷,杀螟丹,灭螨猛,氯丹,毒虫畏,定虫隆,氯甲磷,氯化苦,毒死蜱,杀螟脒, β -氯氯氯菊酯,甲体氯氯菊酯,苯醚氯菊酯,灭蝇胺,棉隆,滴滴涕,砒吸磷,杀螨隆,氯亚胺硫磷,百治磷,氯脲杀,地乐酚,deoxabenzofos,diazacarb,乙拌磷,二硝酚,烯炔菊酯,硫丹,苯硫磷,高氯戊菊酯,苯虫威,乙硫磷,醚菊酯,苯硫威,双氧威,线虫磷,锐劲特,氯螨脒,氯丙苄醚(flufenprox),氯虫脲,地虫磷伐虫脒,安果,丁苯硫磷,呋线威,七氯,氯铃脲,灭蚁脒,氢氰酸,烯虫乙酯,丰丙磷,异唑磷,丙胺磷,稻瘟灵,异噁唑磷,碘硫磷,噻噁菊酯,林丹,马拉硫磷,灭蚜磷,地乐磷,升汞,威百亩,Metarthizium,anisopliae,虫螨畏,甲胺磷,杀扑磷,灭虫威,烯虫酯,甲氧滴滴涕,异硫氰酸甲酯,速

灭威,速灭磷,久效磷,二溴磷,核多角体病毒 (Neodiprion sertifer NPV),烟酸,氧乐果,砒吸磷,五氯酚,矿油,苯醚菊酯,稻丰散,甲拌磷。

可选择混用的其它杀虫剂也可以是通式(I)的这类化合物。

可选择混合的杀菌剂优选为:

5 三唑类如:

戊环唑,丙环唑,戊唑醇,环唑醇,环戊唑菌 (metconazole),杀草强,三唑锡,氧唑菌 (BAS 480F),双苯三唑醇,噁唑唑腈苯唑 (fenbuconazole),解草唑, fenethanil, 喹唑菌酮 (fluquinconazole), 氟硅唑,粉唑醇,酰胺唑, isozofos, 腈菌唑,多效唑, (+)-顺-1-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)环庚醇,氟醚唑,唑菌酮,唑菌醇,抑蚜唑, 10 氟菌唑,戊叉唑菌 (triticonazole),烯效唑及其金属盐和酸加合物。

咪唑类如:

烯菌灵,稻瘟酯,丙氧灵,氟菌唑,2-(1-叔丁基)-1-(2-氯苯基)-3-(1,2,4-三唑-1-基)-丙-2-醇,噻唑酰苯胺如 2',6'-二溴-2-甲基-4-三 15 氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-酰苯胺,1-咪唑基-1-(4'-氯苯氧基)-3,3-二甲基丁-2-酮及其金属盐和酸加合物。

(E)-2-[2-[6-(2-氟基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[6-(2-硫代酰氧基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[6-(2-氟基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙 20 烯酸甲酯, (E)-2-[2-[6-(2,6-二氟基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(嘧啶-2-基氧)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(5-甲基嘧啶-2-基氧)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(苯基-磺酰氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(4-硝基苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-苯氧基苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(3,5-二甲基 25 苯甲酰基)吡咯-1-基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(3-甲氧苯氧基)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[2-(苯基乙烯-1-基)-苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(3,5-二氟基苯氧基)吡啶-3-基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-(2-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯氧基)苯基)-3-甲氧丙烯酸 30 酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(α -羟基苄基)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-(2-(4-苯氧基吡啶-2-基氧)苯基)-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(3-正丙氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(3-异

- 丙氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(2-氟苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(3-乙氧基苯氧基)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(4-叔丁基吡啶-2-基氧)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(3-氟基苯氧基)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[(3-甲基吡啶-2-基氧甲基)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[6-(2-甲基苯氧基)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-(5-溴吡啶-2-基氧甲基)苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[3-(3-碘吡啶-2-基氧)苯氧基]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E)-2-[2-[6-(2-氯吡啶-3-基氧)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸甲酯, (E), (E) 甲基-2-[2-(5,6-二甲基吡嗪-2-基甲基肟基甲基)苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E)-甲基-2-[2-[6-(6-甲基吡啶-2-基氧)嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E), (E) 甲基-2-[2-[(3-甲氧基苯基)甲基肟基甲基]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E) 甲基-2-[2-[6-(2-氮杂苯氧基)-嘧啶-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E), (E) 甲基-2-[2-[6-(苯基嘧啶-4-基)-甲基肟基甲基]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E), (E) 甲基-2-[2-[(4-氯苯基)-甲基肟基甲基]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E) 甲基-2-[2-[6-(2-正丙基苯氧基)-1,3,5-三嗪-4-基氧]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯, (E), (E) 甲基-2-[2-[(3-硝基苯基)甲基肟基甲基]苯基]-3-甲氧丙烯酸酯,

琥珀酸脱氢酶抑制剂如:

- 20 呋菌胺, 二甲呋酰苯胺, 环菌胺, 拌种胺, 拌种灵 (seedvax), 嘧菌胺, pyrocarbolid, 氧化萎锈灵, 氟啶胺, 灭锈胺; 麦锈灵, 氟酰胺;

萘衍生物如 terbinafine, naftifine, butenafine, 3-氯-7-(2-氮杂-2,7,7-三甲基-辛-3-烯-5-因);

- 25 亚磺酰胺如苯氟磺胺, 对甲抑菌灵, 灭菌丹, fluorfolpet, 克菌丹, 敌菌丹;

苯并咪唑如多菌灵, 苯菌灵, 吡线威, 麦穗宁, 甲基托布津, 涕必灵或其盐;

- 30 吗啉衍生物如丁苯吗啉, falimorph, 烯酰吗啉, 十二吗啉, 艾敌吗啉, 苯锈啶及其芳基磺酸盐, 例如, 对甲苯磺酸和对十二烷基苯磺酸的盐;

二硫代氨基甲酸酯, 硫杂灵, 福美铁, 锰铜混剂, 代森锰锌, 代森锰, 威百亩, 代森联, 福美双, 代森锌, 福美锌;

苯并噻唑, 如 2-甲巯基苯并噻唑;

苯甲酰胺, 如 2, 6-二氯-N-(4-三氯甲基苄基)-苯甲酰胺;

硼化合物, 如硼酸, 硼酸酯, 硼砂;

- 5 甲醛和释放甲醛的化合物, 如苄基醇单(多)-半缩甲醛, 噁唑烷, 六-氢-S-三嗪, N-甲醇氯乙酰胺, 对甲醛, 氯甲基吡啶, 喹菌酮 (oxolinic acid), 白叶减, 三-N-(环己基二氮烯鎗二氧)-铝, N-(环己基二氮烯鎗二氧)-三丁基锡或钾盐, 双-N-(环己基二氮烯鎗二氧)-铜, N-甲基异噻唑啉-3-酮, 5-氯-N-甲基异噻唑啉-3-酮, 4, 5-二氯-N-辛基异噻唑啉-3-酮, N-辛基-异噻唑啉-3-酮, 4, 5-三亚甲基-异噻唑啉酮, 4, 5-苯并异噻唑啉酮, N-甲醇基氯乙酰胺;

醛类, 如肉桂醛, 甲醛, 戊二醛, β -溴肉桂醛;

硫氰酸酯, 如硫氰酰甲基硫代苯并噻唑, 亚甲基双硫氰酸酯, 等;

季铵盐化合物, 如苄基二甲基十四烷基氯化铵, 苄基二甲基十二烷基氯化铵, 二十二烷基二甲基氯化铵;

- 15 碘衍生物, 如二碘甲基对甲苯基砒, 3-碘-2-丙炔基醇, 4-氯苯基-3-碘炔丙基缩甲醛, 3-溴-2, 3-二碘-2-丙烯基 乙基氨基甲酸酯, 2, 3, 3-三碘烯丙基醇, 3-溴-2, 3-二碘-2-丙烯基醇, 3-碘-2-丙炔基 正丁基氨基甲酸酯, 3-碘-2-丙炔基 正己基氨基甲酸酯, 3-碘-2-丙炔基 环己基氨基甲酸酯, 3-碘-2-丙炔基 苯基氨基甲酸酯;

- 20 苯酚衍生物, 如三溴苯酚, 四氯苯酚, 3-甲基-4-氯苯酚, 3, 5-二甲基-4-氯苯酚, 苯氧基乙醇, 双氯酚, 邻苯基苯酚, 间苯基苯酚, 对苯基苯酚, 2-苄基-4-氯苯酚及其碱金属和碱土金属盐,

- 具有活性卤素基团的杀微生物剂, 如氯乙酰胺, 溴硝丙二醇, bronidox, tectamer, 如 2-溴-2-硝基-1, 3-丙二醇, 2-溴-4'-羟基苯乙酮, 2, 2-二溴-3-脞-丙酰胺, 1, 2-二溴-2, 4-二氯基丁烷, β -溴- β -硝基苯乙烯;

吡啶类, 如 1-羟基-2-吡啶硫酮 (及其 Na, Fe, Mn, Zn 盐), 四氯-4-甲基磺酰基吡啶, pyrimethanol, 噻菌胺, 吡硫菌, 1-羟基-4-甲基-6-(2, 4, 4-三甲基苄基)-2(1H)-吡啶;

- 30 金属皂, 如萘烷酸锡, 萘烷酸铜, 萘烷酸锌, 油酸锡, 油酸铜, 油酸锌, 2-乙基己醇酸锡, 2-乙基己醇酸铜, 2-乙基己醇酸锌, 油酸锡, 油酸铜, 油酸锌, 磷酸锡, 磷酸铜, 磷酸锌, 苯甲酸锡, 苯甲酸铜和苯甲酸锌;

金属盐如碳酸氢铜, 二铬酸钠, 二铬酸钾, 铬酸钾, 硫酸铜, 氯化铜, 硼酸铜, 氟硅酸锌, 氟硅酸铜, 特别是它们与固定剂的混合物;

氧化物, 如氧化三丁基锡, Cu_2O , CuO , ZnO ;

二烷基二硫代氨基甲酸酯, 如二烷基二硫代氨基甲酸 Na 和 Zn 盐,

5 四甲基秋兰姆二硫化物, N-甲基-二硫代氨基甲酸钾;

腈类, 如 2, 4, 5, 6-四氯异酞二腈, 氰基二硫亚酰胺氨基甲酸二钠;

喹啉, 如 8-羟基喹啉, 及其 Cu 盐;

粘氨酸, 5-羟基-2(5H)-呋喃酮;

10 4, 5-二氯二噻唑啉酮, 4, 5-苯并二噻唑啉酮, 4, 5-三亚甲基二噻唑啉酮, 4, 5-二氯-(3H)-1, 2-二硫醇-3-酮, 3, 5-二甲基-四氢-1, 3, 5-噻二嗪-2-硫酮, N-(2-对氯苯甲酰基乙基)氯化己铵, N-羟基甲基-N'-甲基二硫代氨基甲酸钾,

2-氧-2-(4-羟基苯基)乙酰羟肟酸氯化物,

苯基-(2-氯-氰基-乙烯基)砒,

15 苯基-(1, 2-二氯-2-氰基-乙烯基)砒,

含 Ag, Zn 或 Cu 的沸石, 单独或包封在聚合物中的活性化合物, 或多种上述杀菌剂的混合物。

20 如上所述, 本活性化合物组合物适合防治在农业, 森林, 储藏品保护和卫生领域中的有害动物, 特别是昆虫, 蜚、螨和线虫, 而且植物对它们有良好的耐受性并对温血动物无毒。它们对有害动物的正常敏感品系和抗性品系, 以及对它们的整个或部分发育阶段都有活性。上述的害物包括:

等足目: 例如, 潮虫、平甲虫和带鼠妇。

倍足目: 例如, 具斑马陆。

25 唇足目: 例如, 食果地蜈蚣和蚰蜒。

综合目: 例如, 庭园么蚰。

缨尾目: 例如, 西洋衣鱼。

弹尾目: 例如, 具刺跳虫。

30 直翅目: 例如, 东方蜚蠊、美洲大蠊、马得拉蜚蠊、德国小蠊、家蟋蟀、蝼蛄属、热带飞蝗、长额负蝗和蚱蜢。

革翅目: 例如, 欧洲球蝻。

等翅目: 例如, 犀白蚁属。

虱目：例如，体虱、血虱属和顎虱属。

食毛目：例如，羽虱和啮虱。

缨翅目：例如，温室条蓟马和烟蓟马。

5 半翅目：例如，扁盾蝽、棉红蝽、甜菜拟网蝽、臭虫、长红蜡蝽和吸血猎蝽。

同翅目：例如，甘蓝粉虱、棉粉虱、温室白粉虱、棉蚜、甘蓝蚜、茶蔗隐瘤额蚜、甜菜蚜、苹果蚜、苹果绵蚜、桃大尾蚜、葡糖根瘤蚜、瘤额蚜、麦长管蚜、桃蚜、忽布瘤额蚜、粟缢管蚜、葡萄根瘤蚜、瘿绵蚜、纹叶蝉、黑尾叶蝉、李蜡蚧、榄珠蜡蚧、灰飞虱、褐飞虱、红圆蚧、春藤圆盾蚧、粉蚧属和木虱属。

10

鳞翅目：例如，红铃虫、松天蛾、冬天蛾、苹果细蛾、苹果巢蛾、小菜蛾、黄褐天幕毛虫、褐尾蠹、毒蛾属、棉潜叶蛾、桔潜叶蛾、地老虎属、切根虫属、褐夜蛾、实夜蛾属、棉铃虫属、甜菜夜蛾、甘蓝夜蛾、小眼夜蛾、斜纹夜蛾、灰翅夜蛾属、粉纹夜蛾、苹果蠹蛾、粉蝶属、禾草螟属、玉米螟、地中海粉斑螟、大蜡螟、负袋衣蛾、织网衣蛾、褐织夜蛾、亚麻黄卷蛾、烟卷蛾、云杉卷夜蛾、葡萄果蠹蛾、茶长卷夜蛾和栎纵卷夜蛾。

15

鞘翅目：例如，具斑窃蠹、谷蠹、豆象、大豆象、北美家天牛、赤杨紫跳甲、萤叶甲、马铃薯甲虫、辣根猿叶甲、条叶甲属、油菜跳甲、墨西哥豆瓢虫、隐金甲属、锯谷盗、花象甲属、谷象属、黑葡萄耳象、香蕉根叶甲、甘蓝英象甲、苜蓿叶象甲、肾斑皮蠹、皮蠹属、黑皮蠹属、圆皮蠹、黑毛皮蠹、粉蠹属、油菜花露尾甲、蛛甲属、金黄蛛甲、麦蛛甲、拟谷盗属、黄粉甲、叩甲属、金针虫属、金龟、六月金龟和新西兰肋翅鳃角金龟。

20

25 膜翅目：例如，松叶蜂、叶蜂属、蚁属、厨蚁和胡蜂属。

双翅目：例如，伊蚊属、按蚊属、库蚊属、黄猩猩果蝇、家蝇属、厩蝇属、红头丽蝇、绿蝇属、金蝇属、疽蝇属、胃蝇属、虱蝇属、螫蝇属、鼻蝇属、皮蝇属、虻属、塘虱、花园毛蚊、瑞典麦杆蝇、麦花蝇属、甜菜潜叶蝇、地中海实蝇、油橄榄实蝇和欧洲大蚊。

30 蚤目：例如，东方鼠蚤和角叶蚤。

蛛形纲：例如，蝎和盗蛛和黑寡妇球腹蛛。

蜱螨目：例如，粗脚粉螨，隐 蜱，钝 蜱属，鸡皮刺螨，兔瘰螨，

桔锈螨, 牛婢属, 头婢属, 花婢属, 璃眼婢属, 硬婢属, 痒螨属, 皮痒螨属, 疥螨属, 附线螨属, 苜蓿苔属螨, 全爪螨属和红叶螨属。

对植物寄生的线虫包括草地垫刃线虫属, 哥伦比亚安祖花穿孔线虫 (*Radopholus similis*), 玉米根线虫, 桔根线虫, 异皮线虫属, 根瘤线虫属, 滑刃线虫属, 长针线虫属, 剑线虫属和鬃根线虫属。

根据本发明的活性化合物的组合物可以其市售制剂和从上述制剂制备的应用形式, 以及与其它活性化合物的混合物的形式存在, 其它活性化合物如杀虫剂, 引诱剂, 消毒剂, 杀螨剂, 杀线虫剂, 杀菌剂, 植物生长调节剂或除草剂。例如, 杀虫剂包括: 磷酸酯, 氨基甲酸酯, 羧酸酯, 氯代烃类, 苯基脲类和从微生物中产生的物质等。混用成分的具体实施包括上述的杀虫剂和杀菌剂。

从市售制剂制备的应用形式中的活性化合物含量可在宽的范围内变化。应用形式的活性化合物的浓度可为 0.0000001 至 95%重量的活性化合物, 优选 0.0001 至 1%重量。

本活性化合物的组合物可被转化成为常规的剂型, 如液剂, 乳剂, 悬浮剂, 粉剂, 泡沫剂, 糊剂, 颗粒剂, 气雾剂, 用活性化合物浸渍的天然和合成材料, 在聚合物中的微细胶囊和种子包衣组合物, 还有烟剂, 如熏蒸筒, 熏蒸罐, 熏蒸圈等, 以及超低容量冷雾剂和热雾剂。

这些剂型是以已知方法生产的, 例如, 通过将活性成分与填充剂, 即液体溶剂加压液化的气体和/或固体载体混合而生产, 还可选择使用表面活性剂, 即乳化剂和/或分散剂, 和/或发泡剂。在使用水作为填充剂的情况下, 也可使用有机溶剂作为助溶剂。适当的液体溶剂主要有: 芳香烃类, 如二甲苯, 甲苯或烷基苯, 氯代芳烃类和氯代脂肪烃类, 如氯苯, 二氯乙烷或二氯甲烷, 脂肪烃类, 如环己烷或烷烃, 例如矿物油馏份, 醇类, 如丁醇或乙二醇及其醚和酯类, 酮类, 如丙酮, 甲基乙基酮, 甲基异丁基酮或环己酮, 强极性溶剂, 如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷, 以及水; 液化气体填充剂或载体是在室温和常压下是气体的液体, 例如气雾推进剂, 如卤代烃以及丁烷, 丙烷, 氮和二氧化碳; 适当的固体载体有: 例如, 天然矿物粉末, 如高岭土, 粘土, 滑石, 白垩, 石英, 硅镁土, 蒙脱土或硅藻土, 和合成矿物粉末, 如高分散二氧化硅, 氧化铝和硅酸盐; 适合颗粒剂的固体载体有: 例如, 粉碎和分级的天然岩石, 如方解石, 大理石, 浮石, 海泡石和白云石, 以及无机的合成颗粒和有机粉末, 有机材

料的颗粒如锯末, 坚果壳, 玉米穗茎和烟草茎; 适当的乳化剂和/或发泡剂有: 例如非离子和阴离子乳化剂, 如聚氧乙烯脂肪酸酯, 聚氧乙烯脂肪醇醚, 例如烷基芳基聚乙二醇醚, 烷基磺酸盐, 烷基硫酸盐, 芳基磺酸盐以及蛋白水解产物; 适合的分散剂有: 例如木质素亚磺酸盐废液和甲基纤维素。

5

在各种剂型中可以使用的粘着剂如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳状的天然或合成聚合物, 如阿拉伯树胶, 聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯, 以及天然磷脂如脑磷脂和卵磷脂, 和合成磷脂。其它的添加剂可以是矿物油和植物油。

10

可能使用的着色剂如无机颜料, 例如氧化铁, 氧化钛和普鲁士兰, 和有机染料, 如茜素染料, 偶氮染料和金属酞菁染料, 和痕量营养物如金属盐, 例如, 铁, 锰, 硼, 铜, 钴, 钼和锌盐。

制剂中通常含有0.1% - 95%重量的活性化合物组合物, 优选含有0.5% - 90%的活性化合物组合物。

15