



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103929957 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201280053986.8

D·纳勒瓦杰克 C·L·坎特伦

(22)申请日 2012.10.29

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103929957 A

代理人 赵苏林 梁谋

(43)申请公布日 2014.07.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/554623 2011.11.02 US

A01N 25/20(2006.01)

13/651565 2012.10.15 US

A01N 29/00(2006.01)

A01P 17/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.30

(56)对比文件

CN 102164482 A, 2011.08.24,

CN 102164482 A, 2011.08.24,

CN 101731211 A, 2010.06.16,

CN 101919383 A, 2010.12.22,

CN 101971835 A, 2011.02.16,

US 6706344 B1, 2004.03.16,

WO 0151097 A2, 2001.07.19,

US 4997855 A, 1991.03.05,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/062350 2012.10.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/066781 EN 2013.05.10

(73)专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

审查员 王克双

(72)发明人 A·J·波斯 R·R·辛格

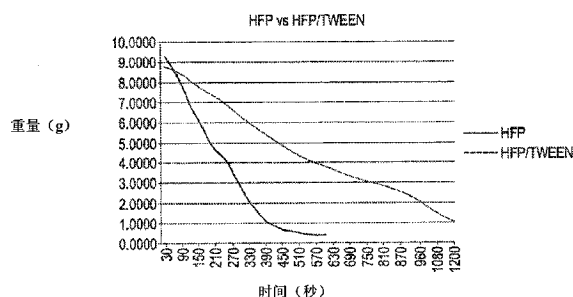
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

熏蒸剂组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及包含六氟丙烯或1,1,3,3,3-五氟丙烯的熏蒸剂组合物,以及制备所述组合物的方法。所述熏蒸剂组合物可适合于用作土壤熏蒸剂组合物和结构熏蒸剂组合物,防治各种不同的不期望的物种例如杂草、线虫、病原体、动物或昆虫。所述熏蒸剂组合物还具有低的毒性和低的全球变暖潜能值。



1. 一种从土壤根除不希望的物种的方法,所述方法包括:
将所述土壤与熏蒸剂组合物接触,所述熏蒸剂组合物包含用溶剂稀释的六氟丙烯,所述六氟丙烯在稀释到所述溶剂中之前在所述组合物中的存在量低至30重量%。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述不希望的物种包括杂草、线虫、病原体或昆虫中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述土壤在土地中。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述接触步骤包括通过滴灌或开沟器注射接触土壤。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述熏蒸剂组合物进一步包含碘甲烷、氯化苦、丙烯醛、1,3-二氯丙烯、二甲基二硫醚、糠醛、环氧丙烷或威百亩中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述熏蒸剂组合物进一步包含至少一种表面活性剂和/或进一步包含至少一种着嗅剂。
7. 一种熏蒸剂组合物,其包含:
 - (a) 六氟丙烯;和
 - (b) 用于所述六氟丙烯的载体溶剂,所述六氟丙烯在稀释到所述载体溶剂中之前在所述熏蒸剂组合物中的存在量低至30重量%。
8. 根据权利要求7所述的熏蒸剂组合物,其还包含至少一种额外的活性成分,其中所述至少一种额外的活性成分包括碘甲烷。
9. 根据权利要求7所述的熏蒸剂组合物,其特征在于,所述载体包含表面活性剂。
10. 一种制备熏蒸剂组合物的方法,所述方法包括将六氟丙烯、至少一种表面活性剂和水合并。
11. 根据权利要求9所述的熏蒸剂组合物,其特征在于,所述表面活性剂包含聚山梨醇酯。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述熏蒸剂组合物为气体形式。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述熏蒸剂组合物为水性形式。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂在所述熏蒸剂组合物中的存在量低至1重量%和高至99%。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述溶剂包含至少一种C3氢氟碳烯烃。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述至少一种C3氢氟碳烯烃选自四氟丙烯、六氟丁烯和三氟氯丙烯。
17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述六氟丙烯在稀释到所述溶剂中之前在所述熏蒸剂组合物中的存在量为至少40重量%。
18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述六氟丙烯在稀释到所述溶剂中之前在所述熏蒸剂组合物中的存在量为至少50重量%。
19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述六氟丙烯在稀释到所述溶剂中之前在所述熏蒸剂组合物中的存在量为最高99重量%。

熏蒸剂组合物和方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2011年11月2日提交的标题为“熏蒸剂组合物和方法”的美国临时申请61/554,623的权益,该申请通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本技术涉及用于土壤和结构熏蒸的组合物和制剂、制备所述制剂的方法,以及用所述组合物熏蒸土壤和结构的方法。

背景技术

[0004] 以往,溴甲烷(CH_3Br)一直是世界上最广泛使用和最普遍的熏蒸剂。已知其作为除草剂、杀线虫剂、杀昆虫剂和杀真菌剂是非常有效的。因此,它已被广泛地用于土壤熏蒸,作为商品进出口检疫处理剂,以控制众多作物上的各种有害生物,以及作为施加于建筑物表面的结构熏蒸剂。但是,溴甲烷会消耗平流层中的臭氧层。根据蒙特利尔议定,在美国和其他发达国家,溴甲烷在2005年被禁止进口和生产。

[0005] 各种化合物如1,3-二氯丙烯、氯化苦、威百亩和碘甲烷已被确定为溴甲烷替代品。这些替代品通常以两种或更多种单独化合物的混合物的形式施用,以试图产生类似溴甲烷的更广谱的产品。

[0006] 当引入新的熏蒸剂时,也需要审核其全球变暖潜能值(GWP)。GWP为温室气体在大气中捕集多少热量的相对量度。其比较了被一定质量的所讨论的气体捕集的热量与被相同质量二氧化碳捕集的热量。GWP以一个特定的时间段计算,通常为20、100或500年。GWP被表示为二氧化碳(其GWP被标准化为1)的倍数。例如,甲烷的20年GWP值为56,这表明如果相同重量的甲烷和二氧化碳被引入到大气中,则在未来20年内,甲烷捕集的热量是二氧化碳的56倍。

[0007] 发明概述

[0008] 本文提供熏蒸剂组合物及其制备方法。所述熏蒸剂组合物适合于用作土壤熏蒸剂组合物和结构熏蒸剂组合物。

[0009] 附图简述

[0010] 图1是实验数据的图示。

[0011] 图2是实验数据的图示。

[0012] 发明详述

[0013] 本发明的实施例包括包含亚烷基氟碳化合物的熏蒸剂组合物,其中所述亚烷基氟碳化合物含有至少一个 $\text{C}=\text{CF}_2$ 基团。所述氟碳化合物具有低的毒性和低的GWP。例如,所述氟碳化合物具有小于1、优选小于0.5的GWP。

[0014] 这些熏蒸剂组合物可用于防治各种不同的不期望的物种,例如杂草、线虫或病原体。在一些实施方式中,这些熏蒸剂组合物可用于防治各种不同的昆虫,包括但不限于白蚁、蟑螂、螨虫和臭虫。在一些实施方案中,这些熏蒸剂组合物可用于防治动物如囊鼠、小

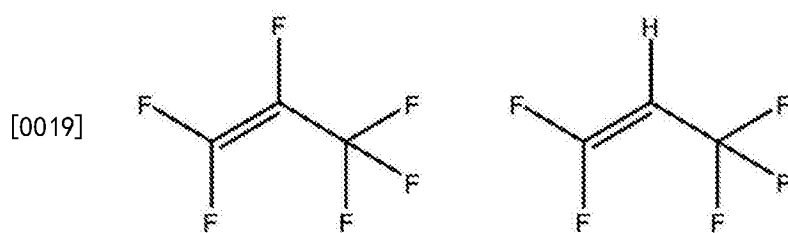
鼠、鼯鼠、大鼠等啮齿类有害动物。

[0015] 这些熏蒸剂组合物可以用于各种不同的处理区。广义地说,所述处理区为包含不期望的物种的表面、空间或其它容积。在一些实施方式中,例如,所述处理区可以是建筑物如仓库或商店或车辆,如拖拉机拖车或有轨车。

[0016] 熏蒸剂组合物

[0017] 所述熏蒸剂组合物包含含有至少一个 $C=CF_2$ 基团的亚烷基氟碳化合物。在一些实施方案中,所述亚烷基氟碳化合物具有3碳主链。在某些情况下,更小的亚烷基的氟碳化合物已被发现聚合太快而不能使用,而更大的亚烷基氟碳化合物已被发现是不太有效的。

[0018] 在一些实施方案中,所述熏蒸剂组合物包含或者基本上由六氟丙烯(“HFP”)或1,1,3,3,3-五氟丙烯(“1225zc”)组成,其各自具有以下的结构:



[0020] 六氟丙烯仅有5.8天的寿命,其转换成GWP为约0.25。1,1,3,3,3-五氟丙烯也包含高反应性的碳-碳双键,因此具有小于1的GWP。两种化合物还都具有可忽略的臭氧消耗潜势。

[0021] 所述氟碳化合物可以以低至约1重量%(wt.%)、低至约30wt. %、低至约40wt. %或低至约50wt. %的量存在于初始混合物(如在稀释成应用溶液之前)中。所述氟碳化合物在稀释之前可以以高至约75wt. %、高至约85wt. %、高至约95wt. %或高至约99wt. %的量存在于初始混合物中。所述氟碳化合物还可以在本段给出的任意一对前述数值限定的任意范围内存在。在一些实施方式中,所述氟碳化合物的沸点为从约-50℃至约50℃。

[0022] 除了所述氟碳化合物,所述熏蒸剂组合物还可包含至少一种额外的活性成分。熏蒸剂组合物的合适活性成分包括但不限于碘甲烷、氯化苦、丙烯醛、1,3-二氯丙烯、二甲基二硫醚、糠醛、威百亩和环氧丙烷。在某些实施方式中,可应用HFP和1225zc二者,含有或者不含有其他活性成分。

[0023] 碘甲烷可以以任何合适的量存在于初始混合物中,包括例如,低至约5wt. %、低至约15wt. %或低至约25wt. %的量。所述碘甲烷可以以高至约50wt. %、高至约60wt. %或高至约70wt. %的量存在于初始混合物中。所述碘甲烷还可以在本段给出的任意一对前述数值限定的任意范围内存在。

[0024] 根据本发明实施方式所述的熏蒸剂组合物可以进一步包含各种添加剂。在一个实施方案中,所述熏蒸剂组合物可包含至少一种表面活性剂。用于熏蒸剂组合物中的合适的表面活性剂可以是离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。适用于所述熏蒸剂组合物中的非离子表面活性剂包括但不限于:Arkopal™(壬基酚聚氧乙烯醚),Cetomacrogol™1000(聚乙二醇)、鲸蜡硬脂醇、鲸蜡醇、椰油酰胺DEA、椰油酰胺MEA、癸基葡萄糖苷、月桂酸甘油酯、月桂基葡萄糖苷、窄范围乙氧基化物、壬基醇醚、NP-40、八乙二醇单十二烷基醚、辛基葡萄糖苷、油醇、戊乙二醇、单十二醚、泊洛沙姆、聚甘油聚蓖麻油酸酯、聚山梨醇酯、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯40、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯80、脱水山梨醇单硬脂酸酯、山梨糖醇三硬脂酸酯、

硬脂醇、TritonTMX-100 (具有芳烃基的聚环氧乙烷链) 和 TweenTM80 (聚山梨醇酯)。在一个具体实施方式中,所述表面活性剂可以是聚山梨醇酯,其可以是聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯40、聚山梨醇酯60或聚山梨醇酯80。

[0025] 所述表面活性剂的含量可以是低至约0.1wt.%、低至约3wt.%低至约5wt.%。所述表面活性剂的含量可以是高达约15wt.%、高达约30wt.%或高达约50wt.%。所述表面活性剂还可以在本段给出的任意一对前述数值限定的任意范围内存在。

[0026] 在一些实施方案中,所述HFP或1225zc可以用合适的载体溶剂稀释,所述载体溶剂可以包括至少一种C3-C4氢氟碳烯烃或至少一种氢氯氟碳烯烃,其优选具有的理想的特性和功能特性的组合。例如,在环境方面,所述载体溶剂可具有零或接近零的臭氧消耗潜能值(ODP)。载体溶剂也可具有低的全球变暖潜势,其可以优选为相对于CO₂小于或等于约10。在功能方面,所述载体溶剂优选是挥发性的、无毒的和不可燃的。用于本技术的助溶剂包括四氟丙烯、六氟丁烯和三氟氯丙烯的混合物。所述载体溶剂可以包括至少一种C3-C4氢氟碳烯烃或至少一种氢氯氟碳烯烃与有机化合物的共沸或类共沸混合物。

[0027] 所述溶剂的含量可以低至约1wt.%。所述溶剂的含量可以高达约5wt.%、高达约50wt.%或高达约99wt.%。所述溶剂还可以在本段给出的任意一对前述数值限定的任意范围内存在。

[0028] 出于安全考虑,所述熏蒸剂组合物可包含着嗅剂例如香蕉油或氯化苦,因为某些氟碳化合物,包括HFP和1225zc在内,没有可检测到的气味。

[0029] 应用技术

[0030] 所述熏蒸剂组合物可以作为水溶液或分散体的一部分应用于土壤或结构。所述熏蒸剂组合物可通过许多当前用于土壤和结构处理的不同方法来应用。

[0031] 在一些实施方案中,土壤熏蒸剂可以利用开沟器注射或滴灌。在开沟器注射的熏蒸剂中,化学熏蒸剂是通过中空的开沟器(shanks)犁过土壤时注射应用于土壤的,深度较浅时接着覆盖塑料地膜,或者深度较深时接着用土壤压实。

[0032] 通过滴灌应用化学熏蒸剂涉及通过现有的灌溉系统引入并分散所述的化学熏蒸剂。这提供了最大限度地减少潜在暴露于工人的优点,因为这可以在没有工人在现场的情况下完成。

[0033] 所述的灌溉系统可以包括具有多个灌水器的一个或多个滴灌管。所述灌水器,也被称为滴头,可以是任何合适的类型的,例如包括预冲孔或多孔管。所述灌水器可以为滴灌管的一个不可分割的部分,或者可以单独制造并安装在所述一个或多个滴灌管之上或之内。所述灌水器可以以任何合适的距离隔开,包括例如从大约8英寸至约24英寸的距离(200毫米至600毫米距离)。

[0034] 在一些实施方式中,所述一个或多个滴灌管可以放置于待被熏蒸的土壤下面。熏蒸剂组合物向土壤中的应用可以包括提供压力以使熏蒸剂组合物流过一個或多个滴灌管和通过所述多个灌水器流出所述一个或多个滴灌管以接触并流入土壤中。或者,所述熏蒸剂可由拖拉机悬挂式喷射器、手动喷雾罐或作为气体循环平放管道(gas through lay-flat tubing)施于土壤。

[0035] 所使用的熏蒸剂组合物的行为是其水溶性、挥发性、水解速率和降解速率,及其对土壤有机质和粘土的吸附作用的函数。所述熏蒸剂的物理和化学性质,例如:水溶解度、蒸

汽压、沸点、亨利常数和土壤半衰期,是各化学物质在土壤-空气-水体系中如何表现的良好指标。熏蒸剂的功效与其在土壤中的分配模式有关,最大化在有害生物侵染的区域的浓度的施加能实现更好地控制。

[0036] 对于结构熏蒸,所述化学物质可在引入建筑物、房间、汽车或其他空间或结构内之前被加热成气体。所述空间或结构优选防水油布、熏蒸剂带或不透气的薄片材料密封。在一些实施方案中,结构熏蒸剂,特别是用于啮齿动物的,涉及尽可能紧地密封结构。在一些实施方式中,在应用所述熏蒸剂组合物前,可用2-4密耳的聚乙烯覆盖物包裹所述结构。在一些实施方式中,所述结构可以随后被充气以去所述除熏蒸剂组合物。

[0037] 堆叠商品可以通过用不透气防水油布或可使用例如填沙管(sand-filled tubes)密封到不渗透表面(如混凝土地面)的薄片材料覆盖所述商品进行处理。当足够的熏蒸剂组合物在防水油布下释放后,该空间可被充气以除去残留的熏蒸剂组合物。

[0038] 所述熏蒸剂组合物可以通过将所述至少一种氟碳化合物、任选的活性成分、至少一种表面活性剂和水合并以形成熏蒸剂组合物来制备。所述熏蒸剂组合物可以是溶液或均质混合物,其可通过在合适的条件下混合所述合并的初始混合物、所述至少一种表面活性剂和水形成。在一个实施例中,所述熏蒸剂组合物可以通过在约60°F(15.5°C)或低于约60°F(15.5°C)的湿度下混合各组分形成。

[0039] 实施例1

[0040] 对阔叶物种苘麻(*Abutilon theophrasti* Medik.)和禾本科杂草(grass weed)物种黑麦草(*Lolium multiflorum* Lam.)的种子进行的熏蒸测试表明,HFP和1125c二者均完全抑制种子发芽。由于杂草一般比大多数线虫或土壤传播的植物病原真菌具有对熏蒸剂更强的耐受性(参见Ohr et al., "Methyl Iodide, an Ozone-Safe Alternative to Methyl Bromide and a Soil Fumigant," *Plant Disease*, July 1996, pp. 731-735; 还参见Zhang et al., "Effect of Soil Physical Factors on Methyl Iodide and Methyl Bromide", *Pestic. Sci.* 1998, pp. 53, 71-79),这一结果表明,上述两种化学物质均可以用作熏蒸剂来有效控制植物病原体、线虫、细菌和杂草。

[0041] 具体地,在440毫升的压力容器中,将14颗苘麻种子和15颗黑麦草种子分别与50ml土壤(大约30克)和6ml水充分混合。将该填充的容器在室温下保持20-24小时,以允许种子在处理前吸收水份。将容器密封并抽空,然后各自加入80ml、160ml和440ml气态1225zc。将容器充分混合并水平放置在实验室工作台上,在室温下放置两天。将每个瓶的内容物转移到含7毫升水的塑料无菌皮氏培养皿中。将皮氏培养皿用石蜡膜密封并在实验室中在环境温度下培养。10天之后,对发芽种子的数量进行计数。如下面的表1中所示,用1225zc处理的种子均未显示出发芽迹象。

[0042] 表1

[0043] 发芽的种子

[0044]

熏蒸剂	苘麻	黑麦草
对照	14	15
80ml 1225zc	0	0
160ml 1225zc	0	0

440ml 1225zc	0	0
--------------	---	---

[0045] 实施例2

[0046] 除了六氟丙烯 (HFP) 被用作活性熏蒸剂外,进行与实施例1描述的相同的试验。如表2所示,在任何实验浓度下均没有发芽。

[0047] 表2

[0048] 发芽的种子

[0049]

熏蒸剂	苘麻	黑麦草
空白	14	15
80ml HFP	0	0
160ml HFP	0	0
440ml HFP	0	0

[0050] 阔叶杂草物种(苘麻)和禾本科杂草物种(黑麦草)的根除说明HFP和1225zc适合作为通用的熏蒸剂组合物来铲除杂草、线虫和土传植物病原真菌。

[0051] 实施例3

[0052] 进行实验以确定含水熏蒸剂组合物的挥发性,包含或不包含表面活性剂。在每一种情况下,所述氟碳化合物被放置在配备了排气孔以除去任何气体的冷的500ml费歇尔波特管中。将所述容器冷却至0℃,并充入不同量的水、氟碳化合物和表面活性剂。温度平衡到20℃,将反应器放置于天平上。打开所述通风管,每30秒记录重量损失。

[0053] 在分析向HFP水溶液中加入表面活性剂的影响时,将10.11克HFP加入到39.71克水中。在另一实验中,将9.83克的HFP和4.03克Tween™80加入到40.08克水中。图1提供了含有或者不含有Tween™80非离子表面活性剂的HFP水溶液的挥发性对比数据图示。可以看出,含有表面活性剂使得HFP在溶液中保留时间更长。

[0054] 在分析向1225zc水溶液中加入表面活性剂的影响时,将10.78克1225zc加入到39.69克水中。在另一实验中,将10.70克的1225zc和4.08克Tween™80加入到40.15克水中。图2提供含有或者不含有Tween™80非离子表面活性剂的1225zc水溶液的挥发性对比数据图示。可以看出,含有表面活性剂使得1225zc在溶液中保留时间更长。

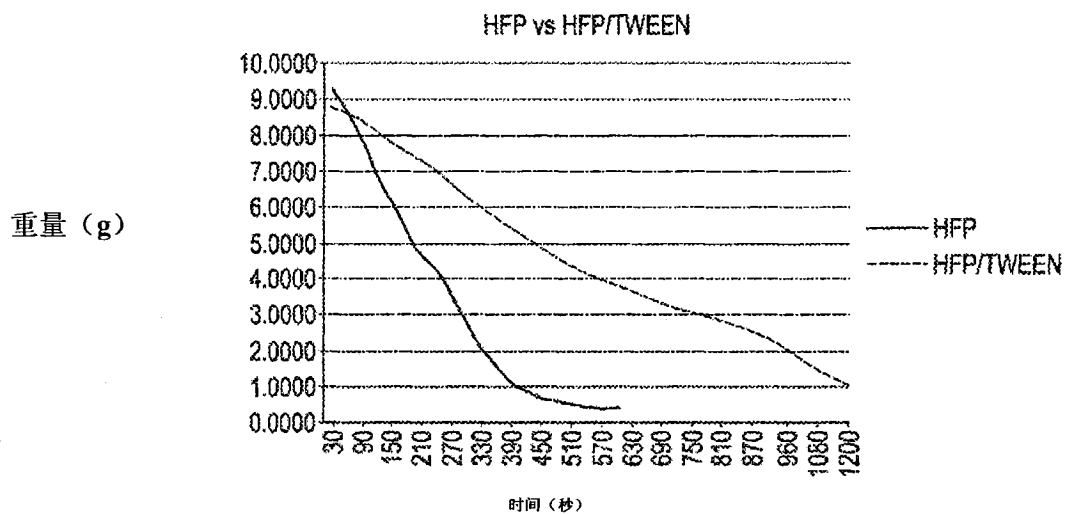


图1

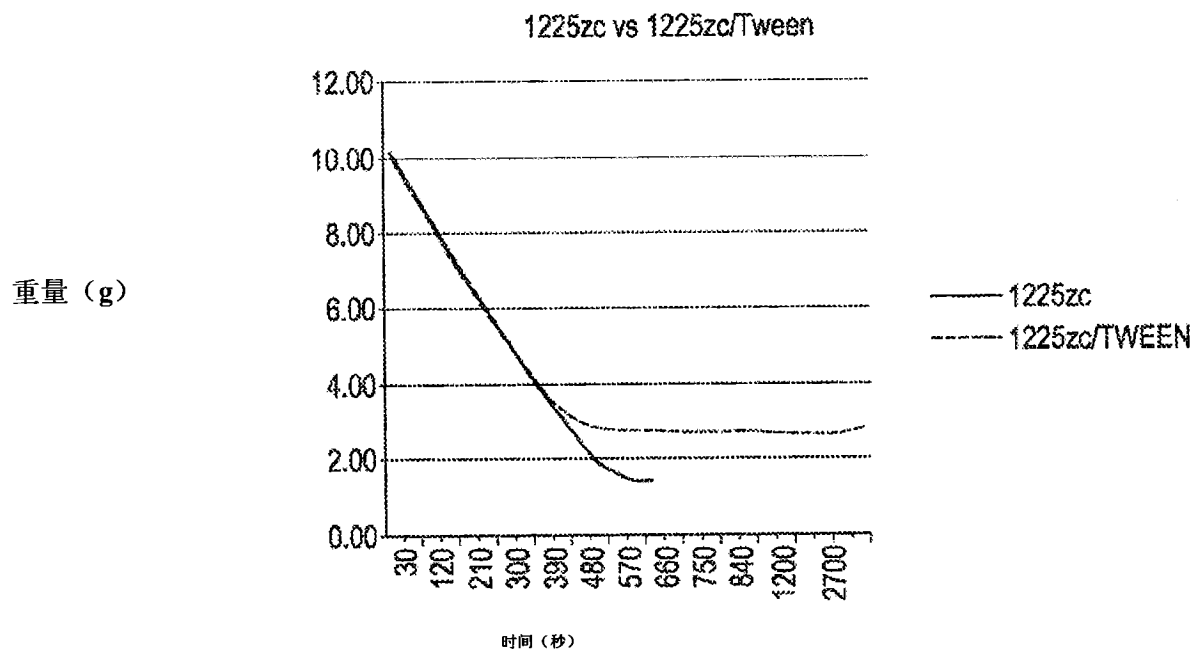


图2