

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 53/02

A01N 47/44



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00106861. X

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1162084C

[22] 申请日 2000.4.20 [21] 申请号 00106861. X

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 22 [33] JP [31] 114985/1999

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 千保聪

审查员 兰 琪

[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 钟守期

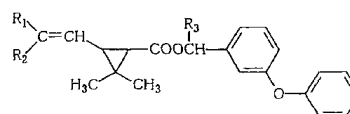
权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 防治蟑螂的组合物

[57] 摘要

提供了含有 1 - 甲基 - 2 - 硝基 - 3 - [(3 - 四氢呋喃基)甲基] 胍和至少一种式(I)化合物的组合物及防治蟑螂的方法, 式(I)中 R₁表示卤原子或甲基, R₂表示卤原子或甲基, R₃表示氢原子或氰基。

∴



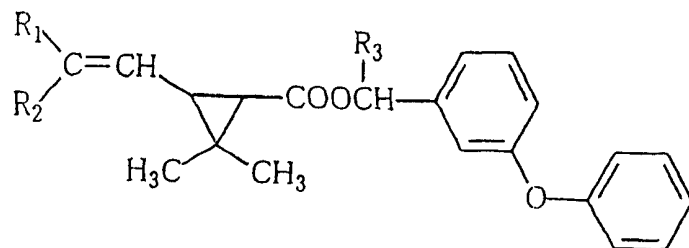
(I)

权 利 要 求 书

1. 一种防治蟑螂的组合物, 含有1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基) 甲基] 脲和至少一种式(I)化合物作为活性成分:

5

(I)



其中 R_1 表示卤原子或甲基, R_2 表示卤原子或甲基, R_3 表示氢原子或氟基;

10 其中1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基) 甲基] 脲对式(I)化合物的重量-重量比是3: 1到1: 3。

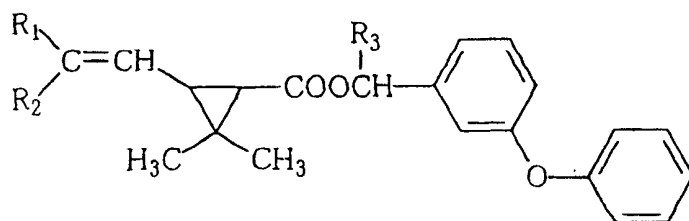
2. 按照权利要求1的组合物, 其中 R_1 和 R_2 是相同的卤原子或甲基, R_3 表示氢原子或氟基。

15 3. 按照权利要求1的组合物, 其中的式(I)化合物选自3-苯氧基苄基菊酸酯, 3-苯氧基苄基-3-(2, 2-二氯乙烯基)-2, 2-二甲基环丙烷甲酸酯, α -氟基-3-苯氧基苄基菊酸酯和 α -氟基-3-苯氧基苄基3-(2, 2-二氯乙烯基)-2, 2-二甲基环丙烷甲酸酯。

4. 防治蟑螂的方法, 该方法包括: 将总量为0.001-100 mg/m³的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基) 甲基] 脲和至少一种式(I)化合物用于蟑螂或需要防治蟑螂的处所:

20

(I)



其中R₁表示卤原子或甲基, R₂表示卤原子或甲基, R₃表示氢原子或氰基;

其中1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒对式(I)化合物的重量-重量比是3:1到1:3。

5. 按照权利要求4的方法, 其中的式(I)化合物选自3-苯氧基苄基菊酸酯, 3-苯氧基苄基-3-(2, 2-二氯乙烯基)-2, 2-二甲基环丙烷甲酸酯, α -氰基-3-苯氧基苄基菊酸酯和 α -氰基-3-苯氧基苄基3-(2, 2-二氯乙烯基)-2, 2-二甲基环丙烷甲酸酯。

说明书

防治蟑螂的组合物

5

本发明涉及可以用来防治蟑螂的组合物。

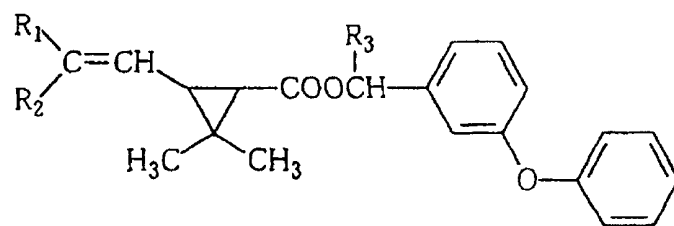
有各种化合物和组合物被用于防治蟑螂,但是这些化合物和组合物对蟑螂不能提供有效的防治。

USP5, 532, 365公开了1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒主要作为防治农业领域的害虫的化合物。下述式(I)的拟除虫菊酯是防治农业领域和防治家庭害虫的公知化合物。

本发明提供包含1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和至少一种特定的拟除虫菊酯化合物作为活性成分的组合物,该组合物中的特定拟除虫菊酯化合物至少是式(I)中的一种化合物。

15

(I)



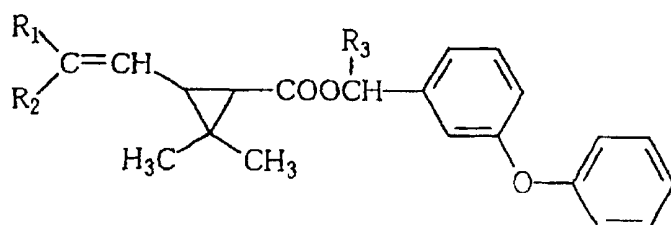
20

其中R₁表示卤原子或甲基, R₂表示卤原子或甲基, R₃表示氢原子或氟基。另外, 本发明提供防治蟑螂的方法, 包括对蟑螂及蟑螂栖息的处所使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和至少一种式(I)化合物。

如上所述, 本发明的组合物使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和至少一种式(I)化合物:

25

(I)



30

其中R₁表示卤原子或甲基, R₂表示卤原子或甲基, R₃表示氢原子或氟基。

存在于组合物中的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和至少一种式(I)化合物通常在其中作为活性成分起作用。通常在包括这种

活性成分的组合物中1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物的总量为0.005-50重量%,其中所述的重量百分数是基于提供的组合物总重量的百分数。在这方面,当组合物用于防治蟑螂时,其中活性成分的总量一般是防治蟑螂的有效量。另外在组合物包括的活性成分中,通常1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒对式(I)化合物的重量-重量比为9:1到1:9,优选3:1到1:3。组合物中的上述重量-重量比可以变化,但是当所述的组合物用于防治蟑螂时,所述组合物通常有1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒对式(I)化合物的足够的重量-重量比,以便对蟑螂提供增效防治。

在本发明的式(I)化合物中,作为式(I)中的R₁或R₂,卤原子的实例包括氟原子,氯原子和溴原子。所述的式(I)化合物中的R₁和R₂可以相应地表示相同或不同的取代基。例如R₁和R₂各自表示甲基或相同的卤原子。

式(I)化合物的实例包括3-苯氧基苄基菊酸酯,3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯,α-氟基-3-苯氧基苄基菊酸酯,α-氟基-3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯,α-氟基-3-苯氧基苄基 3-(2,2-二溴乙基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯等。

因为组合物可能含有式(I)化合物的各种活性异构体,如果需要,式(I)化合物的立体异构体可用于本发明。当使用本发明的3-苯氧基苄基菊酸酯时,被用于本发明中组合物中的3-苯氧基苄基菊酸酯立体异构体的实例包括3-苯氧基苄基(IRS)-顺式,反式-菊酸酯(通用名称:苯醚菊酯);3-苯氧基苄基(IR)-顺式,反式-菊酸酯(通用名称:d-苯醚菊酯)和3-苯氧基苄基(IR)-反式-菊酸酯。当使用本发明的3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯时,被用于组合物中的3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯立体异构体的实例包括3-苯氧基苄基(IRS)-顺式,反式- 3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯(通用名称:氯菊酯);当使用本发明的α-氟基-3-苯氧基苄基菊酸酯时,被用于组合物中的α-氟基-3-苯氧基苄基菊酸酯立体异构体的实例包括(RS)-α-氟基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯(通用名称:苯醚氟菊酯),(S)-α-氟基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯和(S)-α-氟基-3-苯氧基苄基(IR)-反式-菊酸酯;当使用本发明

的 α -氰基-3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯时,被用于组合物中的 α -氰基-3-苯氧基苄基 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯立体异构体的实例包括(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IRS)-顺式,反式- 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯(通用名称:氯氟菊酯), (RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式- 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯, (RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IR)-反式- 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯, (S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式- 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯, (S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式- 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯和(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IR)-反式- 3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯。

本发明的组合物通常被配制为1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物的合适的制剂,该组合物的这种制剂的实例包括液体制剂,粉剂,可湿性粉剂,颗粒剂,糊剂,微胶囊,泡沫剂,气雾剂,液体二氧化碳溶液,片剂,蟑螂毒饵,烟雾剂,雾化剂,薄片剂和树脂化剂等。该组合物的液体制剂的实例包括乳油,油剂,悬浮剂等。

该组合物的上述制剂可以用通常公知的配制方法制备,例如本发明的制剂可以通过将1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物一起混合,并且任选往其中加入或混合制剂助剂或载体。根据组合物的制剂的类型,如果需要,所述制剂也可以通过以合适的形式提供这种混合物被制备。这样,该组合物的制剂可以含有1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物,不含有其它成分,但是可以含有载体,制剂助剂等。

用于本发明的制剂助剂的实例包括乳化剂;分散剂如木素磺酸盐和甲基纤维素,黏合剂如羧甲基纤维素,阿拉伯树胶,聚乙烯醇,聚醋酸乙烯酯;着色剂如三氧化二铁,二氧化钛,波斯兰,茜素染料,偶氮染料和酞菁染料等。用于本发明的乳化剂的实例包括离子型乳化剂如烷基磺酸盐,烷基硫酸盐和芳基磺酸盐;非离子乳化剂如聚氧乙烯脂肪酸酯,聚氧乙烯烷基芳基醚,聚氧乙烯脂肪酸醇醚等。

本发明的组合物通常使用载体,当存在时,选自固体载体,液体载体和推进剂。

该组合物中使用的固体载体的实例包括明胶,凡士林,甲基纤维素,羊毛脂,猪脂,天然存在的或合成的矿物如黏土,高岭土,滑石,彭润土,丝云母,石英,硫磺,活性炭,碳酸钙,硅藻土,浮石,方解石,海泡石,白云母,二氧化硅,氧化铝,蛭石,珍珠石,精细的颗粒如粒状锯末,玉米穗轴,椰子壳和烟草杆等。

用于组合物中的液体载体包括液体石蜡,芳香烃或脂肪烃如二甲苯,甲苯,烷基苯,苯基二甲苯基乙烷,煤油,汽油,己烷和环己烷;卤代烃如氯苯,二氯甲烷,二氯乙烷和三氯乙烷;醇类如甲醇,乙醇,异丙醇,丁醇,己醇和乙二醇;醚类如乙醚,乙二醇二甲醚,二乙二醇单甲醚,二乙二醇单乙醚,丙二醇单甲醚,四氢呋喃和二噁烷;酯类如乙酸乙酯,乙酸丁酯;酮类如丙酮,甲基乙基酮,甲基异丁基酮和环己酮;腈类如乙腈和异丁基腈;酰胺类如N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺;植物油如豆油,棉籽油;植物精油如橙油,海索油和柠檬油;水;亚砷如二甲基亚砷等。

用于组合物中的推进剂的实例包括丙烷气体,丁烷气体,氟利昂气体,液化石油气(LPG),甲醚,碳酸气等,通过在组合物中使用推进剂,可以将组合物配制成泡沫剂,气雾剂,二氧化碳制剂等。

当将组合物配制为毒饵时,所述毒饵可以另外含有毒饵成分,抗氧化剂,防腐剂,防止儿童或宠物误食剂,蟑螂香味引诱剂等。在所述毒饵中使用的毒饵成分的实例包括粉末谷物,植物油,蔗糖,结晶纤维素等。用于所述毒饵中的抗氧化剂的实例包括二丁基羟基甲苯,去甲二氢愈创木酸等。用于所述毒饵中的防腐剂的实例包括去氢乙酸等。用于所述毒饵中的防止儿童或宠物误食剂包括粉末纸等。用于所述毒饵中的蟑螂香味引诱剂的实例包括干酪香味剂,洋葱香味剂等。

当将组合物配制为树脂化制剂时,所述树脂化制剂还可以含有树脂材料如聚氯乙烯或聚尿烷,而且被用于组合物中时,聚氯乙烯和聚氨基甲酸酯还可以在其中任意添加增塑剂,用于本发明中的增塑剂的实例包括邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二辛酯,己二酸酯,硬脂酸酯等。

在房间中使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物来防治蟑螂时,以能够有效地防治蟑螂的总量使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物。能够有效地防治蟑螂的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物的数量一般为0.001-100mg/m³。上述乳油,可湿性粉剂,流动剂,微胶囊制剂等通常被稀释,使1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物在0.1-1000ppm的浓度被使用。稀释本发明的这种制剂时,如果需要可以用水稀释这种制剂。而且所述的油剂,气雾剂,雾化剂,毒饵,薄片剂等通常一起使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物,并不需要稀释。

5

(*Periplaneta americana*), 褐色蟑螂 (*Periplaneta brunnea*), 东方蟑螂 (*Blatta orientalis*) 等。

应该注意, 可以采用各种方法将1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物一起用于蟑螂或蟑螂栖息的处所。例如, 作为上述提到的使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物的方法, 将所述的活性成分作为本发明的混合物或者以分开的连续方式用于蟑螂的处所。作为后一种方式的实例, 首先将至少一种活性成分用于蟑螂的处所, 然后再将另一种活性成分用于所述处所。上述后一种方式包括以分开的方式使用1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和式(I)化合物, 但是实质上还是同时使用, 其中的活性成分以实质上同时或在实质上同样的时间间隔内存在于被用于处所的每个组合物中。

另外, 组合物也可以含有至少一种其它防治蟑螂的成分, 用于该组合物的这种其它防治蟑螂活性成分的实例包括有机磷化合物, 氨基甲酸酯化合物, N-苯基吡唑化合物, 增效剂等。用于组合物中的有机磷化合物的实例包括敌敌畏, 杀虫威, 倍硫磷, 毒死蜱, 二嗪农等, 用于组合物中的氨基甲酸酯化合物的实例包括残杀威, 西维因, 恶虫酮, 仲丁威等; 用于组合中的增效剂的实例包括BPO, S421, MGK264, IBTA等。

实施例

20 制剂例1(乳油)

2.5份重量的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒, 2.5份重量的(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯, 8份重量的聚氧乙烯烷基芳基醚, 2份重量的烷基芳基磺酸钠和85份重量的二甲苯混合在一起, 得到本发明的乳油。

25

制剂例2(气雾剂)

0.1份重量的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒, 0.1份重量的3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯, 30份重量的异丙醇和29.8份重量的蒸馏水混合在一起, 溶解后放入气雾剂容器中, 将阀门部件连接到气雾剂容器上, 再将40份重量的液化石油气(LPG)压进气雾剂容器, 得到本发明的水基气雾剂制剂。

制剂例3(雾化剂)

5份重量的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒, 5份重量的3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式-3-(2,2-二氯乙烯基)2,2-二甲基环丙烷甲酸酯, 7份重量的油酸乙酯, 0.5份重量的氧化锌和2份重量的 α -淀粉在100份重量的泡沫剂中一起混合。将水加入到混合物中, 随后将混合物捏合, 用挤压机制成颗粒, 随后干燥。在一个被铝铂间隔开的容器内, 将2克所述颗粒放入一边, 将50克氧化镁放入另一边, 得到雾化剂。

10 制剂例4

将0.1份重量的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍,以不确定重量-重量比的含有3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式-3-(2,2-二氯乙烯基)2,2-二甲基环丙烷甲酸酯和3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯的0.1份重量的组合物混合在一起制备混合物,随后将30份重量的异丙醇和29.8份重量的蒸馏水混合到上述混合物中,溶解后放入气雾剂容器中,将阀门部件连接到气雾剂容器上,再将40份重量的液化石油气(LPG)压进气雾剂容器,得到本发明的水基气雾剂制剂。

试验例1

20 制备含有0.4%(W/V)1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍,或者含有0.4%(W/V)3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯的二乙二醇单乙醚溶液。分别以1:3,1:1和3:1将含有1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍的溶液和含有3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯的溶液一起混合制备溶液,如表1所示。溶液和制备的溶液混合物用适当数量的蒸馏水稀释,在稀释的溶液中,1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍相
25 应于3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式-菊酸酯的体积重量百分浓度(%W/V)是0.1/0;0.2/0;0.15/0.05;0.1/0.1;0.05/0.15;0/0.1和0/0.2,如表1所示。

在三角柱形的木制容器中放入5只雄性和5只雌性德国蟑螂 (*Blattella germanica*), 直立于体积为 0.34m^3 , 边长为70cm的立方玻璃盒的中部, 在玻璃盒中, 上述三角柱形的木制容器占有基本上等边的三角底

基, 边长为3.5cm, 高度为15cm。使用喷枪分别将4.2ml制备好的溶液喷淋到玻璃盒中, 喷淋组合物10分钟以后, 将蟑螂分别转移到清洁的容器中, 并且提供水和食物, 一天以后观察蟑螂的死亡率, 结果见表1。

表1

5

化合物A*/化合物B**		蟑螂死亡率 (%)
混合比	浓度(%W/V)	
100:00	0.1/0	30.0
100:00	0.2/0	40.0
75:25	0.15/0.05	100.0
50:50	0.1/0.1	95.0
25:75	0.05/0.15	90.0
0:100	0/0.1	0.0
0:100	0/0.2	50.0

*化合物A表示1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍;

**化合物B表示3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式-菊酸酯。

10 试验例2

试验例2按照和试验例1同样的方法进行, 但是使用3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯代替3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式-菊酸酯, 结果见表2。

表2

15

20

化合物A*/化合物B**		蟑螂死亡率 (%)
混合比	浓度(%W/V)	
100:00	0.1/0	30.0
100:00	0.2/0	40.0
75:25	0.15/0.05	95.0
50:50	0.1/0.1	95.0
25:75	0.05/0.15	100.0
0:100	0/0.1	10.0
0:100	0/0.2	60.0

*化合物A表示1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍;

**化合物B表示3-苯氧基苄基(IRS)-顺式-反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷甲酸酯。

5

试验例3

试验例3按照和试验例1同样的方法进行,但是使用(RS)- α -氟基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯代替3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯,结果见表3。

10 表3

化合物A*/化合物B**		蟑螂死亡率 (%)
混合比	浓度(%W/V)	
100:00	0.1/0	30.0
100:00	0.2/0	40.0
75:25	0.15/0.05	100.0
50:50	0.1/0.1	100.0
25:75	0.05/0.15	85.0
0:100	0/0.1	10.0
0:100	0/0.2	35.0

*化合物A表示1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍;

**化合物B表示(RS)- α -氰基-3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯。

5 比较例

制备含有0.02%(W/V)的1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍,或者含有0.02%(W/V)3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯的二乙二醇单乙醚溶液。分别以1:1将含有1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍的溶液和含有3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯的溶液一起混合制备溶液,如表1所示。溶液和制备的溶液混合物用适当数量的蒸馏水稀释,在所得稀溶液中,1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍相应于3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯的体积重量百分浓度(%W/V)是0.01/0;0.02/0;0.01/0.01和0/0.01,如表4所示。

在0.34m³,边长为70cm的立方玻璃盒中,分别放入10只雄性和10只雌性成年家蝇(*Musca domestica*),使用喷枪分别将2.1ml制备好的稀溶液喷淋到玻璃盒中,喷淋制备好的溶液10分钟以后,分别将家蝇转移到清洁的容器中,并且提供水和食物,一天以后观察家蝇的死亡率,结果见表4。

表4

化合物A*/化合物B**		家蝇死亡率 (%)
混合比	浓度(%W/V)	
100:00	0.01/0	66.7
100:00	0.02/0	76.7
50:50	0.01/0.01	61
0:100	0/0.01	78.3

20 *化合物A表示1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]胍;

**化合物B表示3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯。

上述比较例的试验结果说明,含有1-甲基-2-硝基-3-[(3-四氢呋喃基)甲基]脒和3-苯氧基苄基(IR)-顺式-反式菊酸酯的组合物对于家蝇没有增效的防治作用。