

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A01N 43/36

A01N 25/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95105812.6

[45]授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1083238C

[22]申请日 1995.5.25 [24]颁证日 2002.4.24

[21]申请号 95105812.6

[30]优先权

[32]1994.5.25 [33]US [31]248996

[73]专利权人 美国氰胺公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 C·A·马丁

M·Y-P·C·沙夫

[56]参考文献

CA2076937 1993. 3. 1 A01N

US5010098 1991. 4. 1 A01N

US5233051 1993. 8. 1 A01N

审查员 赵 霞

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 芳基吡咯杀虫和杀螨剂的悬浮浓缩物组合物

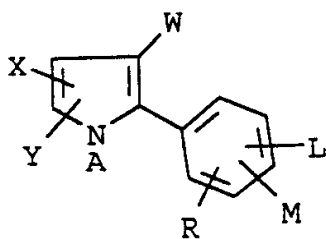
[57]摘要

本发明提供了芳基吡咯化合物的杀虫、杀螨悬浮浓缩物组合物。

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

权 利 要 求 书

1. 一种悬浮浓缩物组合物, 包括 10—50%重量的平均直径 0.5—4 微米的芳基吡咯化合物, 0.1—2%重量分散剂, 0.5—5%重量空间稳定剂, 0.1—1%重量悬浮剂, 0.01—0.5%重量增稠剂, 5—15%重量抗凝剂, 直至 1%重量的抗沫剂, 直至 0.3%重量防腐剂和水, 其中所述的芳基吡咯化合物具有下式结构:



其中

X 和 Y 各自是 Cl、Br 或 CF_3 ;

W 是 CN;

A 是 C_1 — C_4 烷氧基甲基或苯甲酰基;

L 是 H;

M 是 H; 以及

R 是 F、Cl、Br;

其中所述的分散剂是萘甲醛缩合物的磺酸钠或木素磺酸钠盐, 所述的空间稳定剂是 α -丁基- ω -羟基-环氧乙烷-1, 2-环氧丙烷嵌段共聚物或环氧乙烷/1, 2-环氧丙烷嵌段共聚物, 所述的悬浮剂是硅酸镁铝或合成陶土, 所述的增稠剂是黄原胶, 所述的抗凝剂是丙二醇或乙二醇。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中分散剂和空间稳定剂的总量与芳基吡咯的比率是 1:5—1:15。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物, 它包括平均直径是 1-3 微米、

含量为 20—40%重量的所述芳基吡咯化合物, 0.5—1.5%重量的所述分散剂, 1.5—3.5%重量的所述空间稳定剂, 0.1—1%重量的所述悬浮剂, 0.01—0.5%重量的所述增稠剂, 5—10%重量的所述抗凝剂, 0.1—1%重量所述抗沫剂, 0.01—0.3%重量防腐剂和水。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 它的 pH 为 5—9。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中化合物是 4-溴-2-(对-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)吡咯-3-腈。

说明书

芳基吡咯杀虫和杀螨剂的 悬浮浓缩物组合物

本发明涉及芳基吡咯化合物的杀虫和杀螨悬浮浓缩物组合物。

在美国专利第 5,010,098 和 5,233,051 号及加拿大专利申请第 2,076,937 号中揭示了特定的芳基吡咯化合物,它们的制备及应用。

虽然已知一些芳基吡咯的悬浮浓缩液,如参见加拿大专利申请第 2,076,937 号,但业已发现随着时间的延续和/或暴露于升高的温度下时,这些悬浮浓缩物不是全部贮存稳定的。

此外,在加拿大专利申请第 2,076,937 中制得的悬浮浓缩物组合物有很高的表面活性剂与芳基吡咯化合物的比率。但是从环境和成本方面来考虑,用大量的表面活性剂是不能令人满意的。

因此,本发明的一个目的是提供物理和化学上稳定的悬浮浓缩物组合物,因而具有较好的可贮存性,并需要使用较少的表面活性剂。

本发明提供了一种杀虫和杀螨的悬浮浓缩物组合物,它包括约 10—50%(重量)的平均直径约 0.5—4 微米的特定的芳基吡咯化合物,约 0.1—2%(重量)分散剂,约 0.5—5%(重量)空间稳定剂,约 0.1—1%(重量)悬浮剂,约 0.01—0.5%(重量)增稠剂,约 5—15%(重量)抗凝剂,直至约 1%(重量)的抗沫剂,直至约 0.3%(重量)防腐剂和水。

有利的是,本发明提供了一种贮存稳定的杀虫和杀螨悬浮浓缩物组合物,它包括 10—50%(重量)的平均直径约 0.5—4 微米的特定的芳基吡咯化合物,0.1—2%(重量)分散剂,0.5—5%(重量)空间稳

定剂, 0.1—1%(重量)悬浮剂, 0.01—0.5%(重量)增稠剂, 5—15%(重量)抗凝剂, 直至 1%(重量)抗沫剂, 直至 0.3%(重量)防腐剂和
水。

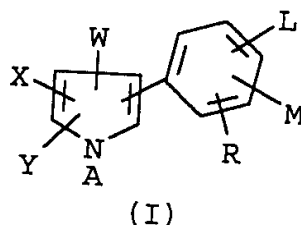
在本发明的悬浮浓缩物组合物中, 分散剂和空间稳定剂的总量与芳基吡咯的比率较好的是约 1 : 5—1 : 15, 最好是约 1 : 8—1 : 10。

本发明优选的悬浮浓缩物组合物包括 20—40%(重量)的平均直径约为 1—3 微米的特定的芳基吡咯化合物, 0.5—1.5%(重量)分散剂, 1.5—3.5%(重量)空间稳定剂, 0.1—1%(重量)悬浮剂, 0.01—0.5%(重量)增稠剂, 5—10%(重量)抗凝剂, 0.1—1%(重量)的抗沫剂, 0.01—0.3%(重量)防腐剂和水, 条件是分散剂和空间稳定剂的总量与芳基吡咯化合物的比率是约 1 : 5—1 : 15。

业已特别发现, 本发明的芳基吡咯悬浮浓缩物组合物在延长的时间里及大范围的温度下都是物理和化学上稳定的, 以前, 芳基吡咯悬浮浓缩物组合物含有大颗粒和/或高水平的表面活性剂。现在令人惊奇地发现通过降低芳基吡咯化合物的颗粒大小以及降低表面活性剂的水平来得到贮存稳定的悬浮浓缩物组合物, 因为, 一般情况下, 使用较小的颗粒时需要更多的表面活性剂来得到稳定的悬浮浓缩物组合物。

有利的是, 本发明的悬浮浓缩物组合物包括平均直径为 0.5—4 微米的芳基吡咯颗粒, 它比现有技术的芳基吡咯悬浮浓缩物组合物能更有效地控制昆虫和螨。

适用于本发明组合物的芳基吡咯有下式 I 结构:



其中:

X 是 H、F、Cl、Br、I 或 C_1-C_4 卤代烷基;

Y 是 F、Cl、Br、I、 C_1-C_4 卤代烷基或 CN;

W 是 CN 或 NO_2 ;

A 是 C_1-C_4 烷基, 所述的烷基被 1—3 个卤原子, 一个氰基, 一个羟基, 一个 C_1-C_4 烷氧基, 一个 C_1-C_4 烷基硫代, 一个任选被 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或 1—3 个卤原子所取代的苯基, 一个任选被 1—3 个卤原子取代的苯氧基或者一个任选被一个卤原子取代的苄氧基所任选地取代,

C_1-C_4 烷氧羰基甲基,

任意用 1—3 个卤(素)原子取代的 C_3-C_4 烯基,

氰基,

任意用一个卤原子取代的 C_3-C_4 炔基,

二-(C_1-C_4 烷基)氨基羰基, 或是

任意被 1—3 个卤原子或 1—3 个 C_1-C_4 烷基取代的苄氧基;

L 是 H、F、Cl 或 Br;

M 和 R 各自是 H、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基、 C_1-C_3 烷基硫代、 C_1-C_3 烷基亚磺酰、 C_1-C_3 烷基磺酰、氰基、F、Cl、Br、I、硝基、 C_1-C_3 卤代烷基、 R_1CF_2Z 、 R_2CO 或 NR_3R_4 , 或者当 M 和 R 在相邻的位置上时, 它们和碳原子连在一起形成环,

其中 MR 代表结构:

$-OCH_2O-$, $-OCF_2O-$, $-OCR_6R_7CR_8R_9O-$,

$-OCH_2CH_2-$, $-OCH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH=CH-CH=CH-$;

Z 是 $S(O)_n$ 或 O;

R_1 是 H, F, CHF_2 , $CHFC1$ 或 CF_3 ;

R_2 是 C_1-C_3 烷基, C_1-C_3 烷氧基或 NR_3R_4 ;

R_3 是 H 或 C_1-C_3 烷基;

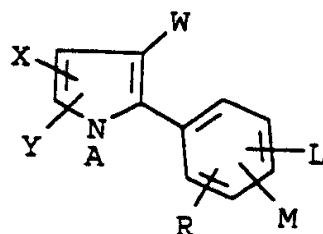
R_4 是 H, C_1-C_3 烷基或 R_5CO ;

R_5 是 H 或 C_1-C_3 烷基;

R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自代表氢、卤素或 C_1-C_3 烷基;

n 是 0, 1 或 2 的整数。

适用于本发明组合物的较好的芳基吡咯化合物具有下式 II 结构:



(II)

其中 X、Y、W、A、L、M 和 R 的定义同上。

在本发明的组合物中特别有用的更优选的杀虫和杀螨芳基吡咯化合物是具有式 II 的结构, 其中

X 和 Y 各自是 Cl、Br 或 CF_3 ;

W 是 CN;

A 是 C_1-C_4 烷氧基甲基;

L 是 H 或 F;

M 是 H、F、Cl 或 Br; 以及

R 是 F、Cl、Br、 CF_3 或 OCF_3 。

用于本发明悬浮浓缩组合物中特别优选的是 4-溴-2-(对-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)吡咯-3-腈。

适用于本发明的分散剂包括甲醛与多环芳烃化合物的磺化产物的缩合产物的盐; 聚丙烯酸的盐; 在分子中含至少十二个碳原子的脂肪酸或脂族胺或脂族酰胺与环氧乙烷和/或 1, 2-环氧丙烷的缩合产物; 甘油、山梨(糖)醇、蔗糖或季戊四醇的脂肪酸酯以及它们与环氧乙烷和/或 1, 2-环氧丙烷的缩合产物; 脂肪醇或烷基酚类与环氧乙

烷和/或 1,2-环氧丙烷的缩合产物以及它们的硫酸盐或磺酸盐;以及在一分子中含有至少 10 个碳原子硫酸酯或磺酸酯的碱土金属盐,例如,十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠。

优选的分散剂是甲醛与多环芳烃化合物的磺化产物缩合物的盐,如甲醛与萘磺酸盐、石油磺酸盐和木素磺酸盐的缩合物的盐,最优选的是萘甲醛缩合物的磺酸钠盐,如 MORWET® D425 (Witco, Houston, Texas), LOMAR® PW (Henkel, Cincinnati, Ohio) 和 DARVAN® 1 (R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, Connecticut)。

用于本发明组合物中的空间稳定剂是用来防止芳基吡咯颗粒粘结在一起。合适的空间稳定剂包括环氧乙烷的聚合物以及环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷的共聚物,如环氧乙烷/1,2-环氧丙烷嵌段共聚物。优选的空间稳定剂是丁基- ω -羟基聚(氧丙烯)与聚(氧乙烯)的嵌段聚合物,其平均分子量范围是 2,400—3,500。最优选的是 α -丁基- ω -羟基环氧乙烷-1,2-环氧丙烷的嵌段共聚物,如 TOXIMUL® 8329 (Stepan Chemical Co., Winder, Georgia), WITCONOL® NS 500 LQ (Witco) 和 TERGITOL® XD (Union carbide, Danbury, Connecticut)。

适用于本发明组合物中的悬浮剂包括天然和合成的陶土和硅酸盐,如,诸如硅藻土的天然硅酸盐;诸如滑石粉的硅酸镁,诸如活性白土和蛭石的硅酸镁铝;以及诸如高岭土、蒙脱土和云母的硅酸铝。优选的悬浮剂是硅酸镁、硅酸镁铝以及硅酸铝,最优选的是硅酸镁铝,如 VANGEL® ES (R. T. Vanderbilt), VEEGUM® (R. T. Vanderbilt), VEEGUM® T (R. T. Vanderbilt) 和 GELWHITE® (Southern clay Products, Gonzales, Texas)。

在本发明的悬浮浓缩物组合物中的增稠剂包括天然增稠剂,如黄原胶、角叉(菜)胶、果胶、阿拉伯胶、瓜耳(树)胶橡胶之类;半合成的增稠剂,如纤维素甲基化产物,羧烷基化产物以及羟烷基化产物或

淀粉衍生物；以及合成的增稠剂，如聚丙烯酸酯、聚马来酸酯以及聚乙烯吡咯烷酮，优选的增稠剂是黄原胶，如 KELZAN® (Kelco, San Diego, California) 和 RHODOPOL® 23 (Rhone-Poulenc, Cranbury, New Jersey)。

适用于本发明的抗凝剂包括如丙二醇、乙二醇之类的二元醇，优选的是丙二醇。合适的抗沫剂包括硅(氧烷)油的乳化物、脂肪醇的乳化物之类，适用于本发明的防腐剂包括 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮，表氯醇，苯基缩水甘油基醚，烯苯基缩水甘油基醚，甲醛组合物之类，优选的是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮。

本发明的悬浮浓缩物组合物可以作这样常规的制备：通过将所需的芳基吡咯化合物、分散剂、空间稳定剂、悬浮剂、抗凝剂和水混合成均匀的混合物，然后研磨均匀的混合物以得到芳基吡咯化合物颗粒的平均直径是 0.5—4 微米的研磨主剂，然后向研磨主剂中加入增稠剂在水中的混合物以及水，继续混合以得到所需的本发明悬浮浓缩物组合物。

本发明悬浮的浓缩物组合物较好的 pH 为 5—9，更好的是约为 6—8。适用于本发明的酸包括盐酸、磷酸、硫酸、乙酸、丙酸，较好的是乙酸。

为了便于理解本发明，现提出下列实施例作更特定详细的描述，本发明不为其所限定，而只是由权利要求书定义。

实施例 1

悬浮浓缩物组合物的制备

在搅拌下依次将丙二醇(331g)、17% 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮溶液(PROXEL® GXL, ICI Americas) (6.35g)、30%硅油乳状液(AF 30 IND, Harcros Chemical Co.) (29.9g)、 α -丁基- ω -羟基环氧乙烷/1,2-环氧丙烷嵌段共聚物(TOXIMUL® 8320, Stepan Chemical Co.) (132.5g)、萘甲醛缩合物的磺酸钠盐(MORWET® D425, Wit-

co) (44g)、硅酸镁铝(VANGEL® ES, R. T. Vanderbilt) (22.2g) 以及 4-溴-2-(对-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)吡咯-3-腈 (1,542g, 90%纯度) 加至水中(976g)。将所得的混合物搅拌至均匀, 并通过湿磨装置以得到研磨主剂, 其中芳基吡咯颗粒的平均粒径约 1.5 微米。将研磨主剂加入试管中, 剧烈搅拌, 用乙酸将 pH 调至 6.5—7.2。向 pH 调节好的研磨主剂中加入从黄原胶(6.8g) 17% 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮溶液 (PROXEL® GXL, ICI Americas) (0.45g) 和水(654.75g) 制得的 1% 黄原胶凝胶(662g)、以及水 (659g), 继续混合以得到与表 II 中组合物 1 相同的所需的悬浮液浓缩物组合物。

用基本相同的步骤, 但用表 I 中列出的组分可以制得表 II 中与组合物 2—21 相同的悬浮浓缩物组合物。

表 I

芳基吡咯化合物

- a. 4-溴-2-(对-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)吡咯-3-腈
 - b. 1-苯甲酰基-4-溴-2-(对-氯苯基)-5-(三氟甲基吡咯)-3-腈
 - c. 4-氯-2-(对-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)吡咯-3-腈
- 分散剂

- d. 萘甲醛缩合物的磺酸钠(MORWET® D425)
- e. 木素磺酸钠盐

空间稳定剂

- f. α -丁基- ω -羟基环氧乙烷-1,2-环氧丙烷嵌段共聚物 (TOX-IMUL® 8320)
- g. 环氧乙烷/1,2-环氧丙烷嵌段共聚物 (PLURONIX® P104, BASF Corp., Wyandotte, Michigan)

悬浮剂

- h. 硅酸镁铝 (VANGEL® ES)

i. 合成陶土 (LAPONITE® RD, Laporte, Rolling Weadows, IL)

增稠剂

j. 黄原胶 (KELZAN®)

k. 黄原胶 (RHODOPOL® 23)

抗凝剂

l. 丙二醇

m. 乙二醇

抗沫剂

n. 30% 硅油乳状液 (AF 30IND)

防腐剂

o. 17% 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮溶液 (PROXEL® GXL)

酸

p. 乙酸

表 1
悬浮浓缩物组合物

组合物 号码	芳基吡咯 化合物	组份/wt/wt%								
		分散剂	空间 稳定剂	悬浮剂	增稠剂	抗凝剂	抗沫剂	防腐剂	酸	水
1	a/35	d/1.0	f/3.0	h/0.5	j/0.15	l/7.5	n/0.68	o/0.15	p/0.2	51.82
2	a/24.3	d/0.7	f/2.09	h/0.35	j/0.20	l/7.5	n/0.47	o/0.10	p/0.14	64.15
3	a/24.3	e/0.7	f/2.09	h/0.35	j/0.20	l/7.5	n/0.47	o/0.10	p/0.14	64.15
4	a/24.3	d/0.7	g/2.09	h/0.35	j/0.20	l/7.5	n/0.47	o/0.10	p/0.14	64.15
5	a/24.3	e/2.0	g/1.5	h/0.35	j/0.20	m/7.5	n/0.47	o/0.10	p/0.14	63.44
6	a/24.3	e/2.0	g/1.5	i/0.35	j/0.20	m/7.5	n/0.47	o/0.10	p/0.14	63.44
7	a/24.3	e/2.0	g/1.5	h/0.35	k/0.20	m/7.5	n/0.47	o/0.10	p/0.14	63.44
8	a/24.3	d/1.5	f/3.3	i/0.5	k/0.23	l/7.5	n/0.75	o/0.10	p/0.15	61.67
9	a/35	e/1.0	f/3.0	h/0.5	j/0.15	l/7.5	n/0.68	o/0.15	p/0.2	51.82
10	a/35	d/1.0	g/3.0	h/0.5	j/0.15	l/7.5	n/0.68	o/0.15	p/0.2	51.82
11	a/35	e/0.9	g/1.5	h/0.5	j/0.15	m/7.5	n/0.5	o/0.15	p/0.2	53.60

表 I (续)
悬浮浓缩物组合物

组合物 号码	芳基吡咯 化合物	组份/wt/wt%								
		分散剂	空间 稳定剂	悬浮剂	增稠剂	抗凝剂	抗冻剂	防腐剂	酸	水
12	a/35	e/2.0	f/5.0	h/0.3	k/0.1	m/5.0	n/1.0	o/0.15	p/0.2	51.25
13	a/45	e/2.0	f/5.0	h/0.3	k/0.1	m/5.0	n/1.0	o/0.15	p/0.2	41.25
14	a/45	d/1.5	g/3.0	h/0.3	k/0.1	m/5.0	n/1.0	o/0.15	p/0.2	43.75
15	a/12	d/0.5	f/1.7	h/1.0	j/0.3	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	73.85
16	a/12	d/0.5	f/1.7	h/0.7	j/0.5	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	73.95
17	a/17.5	d/0.5	f/2.0	h/0.7	j/0.3	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	68.35
18	b/17.5	d/0.5	f/2.0	h/0.7	j/0.3	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	68.35
19	b/12	d/0.5	f/1.7	h/1.0	j/0.3	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	73.85
20	c/17.5	d/0.5	f/2.0	h/0.7	j/0.3	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	68.35
21	c/17.5	d/0.5	f/2.0	h/0.7	j/0.3	l/10.0	n/0.3	o/0.3	p/0.05	68.35

实施例 2

悬浮浓缩物组合物的稳定性

通过将样品组合物在 45°C 下存放 3 个月、37°C 下存放 6 个月、25°C 下存放 6 个月,然后测量(1)用高效液相色谱分析测量芳基吡咯从样品中回收的百分数,(2)用 Malvern 粒径器测量存在于样品中芳基吡咯颗粒的平均直径,(3)用 Brookfield 粘度计(#2 锭子、室温、60 转)测量样品的粘度,这样来评估表 II 中悬浮浓缩组合物 1 号和 2 号的稳定性。用来测量从样品中回收芳基吡咯百分数的方法的实验误差为±2%,结果综述于表 III。

从表 III 中可见,本发明的悬浮浓缩物组合物在各种温度下在相当长的时间里是物理和化学稳定的。

表 III

悬浮浓缩组合物的稳定性

		贮存条件		
		45°C/ 3 个月	37°C/ 6 个月	25°C/ 6 个月
<u>组合物 1</u>	<u>最初</u>			
芳基吡咯的回收百分数	100.0	100.6	100.1	99.6
芳基吡咯颗粒的平均直径(微米)	1.26	1.92	1.68	1.37
粘度(cps)	223	193	220	229
<u>组合物 2</u>				
芳基吡咯的回收百分数	100.0	101.5	101.4	101.0
芳基吡咯颗粒的平均直径(微米)	1.31	2.05	1.80	1.42
粘度(cps)	205	202	209	215