



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302173 B

(45)授权公告日 2019.10.15

(21)申请号 201380025748.0

J·贝尔尼 简-卢克·海因里希

(22)申请日 2013.05.14

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104302173 A

代理人 张广育 钟守期

(43)申请公布日 2015.01.21

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12168251.2 2012.05.16 EP

A01N 25/04(2006.01)

A01N 53/00(2006.01)

A01N 25/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.17

A01N 25/20(2006.01)

A01N 25/34(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/059920 2013.05.14

(56)对比文件

FR 992736 A,1951.10.22,

GB 727577 A,1955.04.06,

DE 102006023413 A1,2007.11.22,

CN 101448394 A,2009.06.03,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/171201 DE 2013.11.21

(73)专利权人 拜耳农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

审查员 白小琳

(72)发明人 J·基里斯特拉 F·阿克里

权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

水包油(O/W)杀虫制剂

(57)摘要

本发明涉及含有至少一种杀虫活性成分和至少一种易燃盐的水包油(O/W)杀虫制剂,还涉及该制剂的制备。本发明的制剂特别适用于借助常规施用方法以具备成本效益的单步骤的方法处理适当的载体物质,特别是纸载体。本发明还涉及杀虫剂和闷烧产品,所述产品通过用本发明的制剂处理载体物质而制备。

1. 水包油制剂,其包含

a) 至少一种聚乙烯醇和至少一种非离子乙氧基化乳化剂,

b) 至少一种非水溶剂,

c) 至少一种燃烧盐,

d) 至少一种杀虫活性物质,

和

e) 水;

其中所述水包油制剂包含0.1-10重量%的聚乙烯醇;所述聚乙烯醇的DIN 53015粘度为1-60mPa·s且DIN EN ISO 3681酯化值为40-450;

其中所述杀虫活性物质是拟除虫菊酯;

其中所述至少一种非离子乙氧基化乳化剂选自包含烷醇乙氧基化物的非离子乙氧基化乳化剂,所述烷醇乙氧基化物为含8-20个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇25-150mol环氧乙烷的缩合产物;

其中所述水包油制剂包含0.5-8重量%的非离子乙氧基化乳化剂,1-10重量%的拟除虫菊酯和8-15重量%的至少一种燃烧盐。

2. 权利要求1的水包油制剂,其特征在于,所述水包油制剂包含0.5-8重量%的聚乙烯醇。

3. 权利要求1的水包油制剂,其特征在于,所述水包油制剂包含1-6重量%的聚乙烯醇。

4. 权利要求1的水包油制剂,其特征在于,所述水包油制剂包含1.0-6重量%的非离子乙氧基化乳化剂。

5. 权利要求1或4的水包油制剂,其特征在于所述燃烧盐是硝酸钾。

6. 权利要求1或4的水包油制剂,其特征在于所述制剂还包含至少一种着色剂和/或至少一种芳香剂。

7. 前述权利要求之一的水包油制剂用于处理支持物的用途。

8. 经权利要求1-6之一的水包油制剂处理的支持物。

9. 权利要求8的支持物,其特征在于所述支持物是纸质支持物。

10. 水包油制剂的制备方法,包括以下步骤:

1) 将至少一种聚乙烯醇分散于水中并通过升高温度将其溶解,

和

将至少一种非离子乙氧基化乳化剂分散于水中,

2) 将燃烧盐溶于水,

3) 将步骤1)的聚乙烯醇溶液和乳化剂溶液与步骤2)的燃烧盐溶液混合,

4) 将至少一种杀虫活性物质溶于至少一种非水溶剂中,

5) 用步骤4)的非水溶液将步骤3)的溶液乳化;

其中所述水包油制剂包含0.1-10重量%的聚乙烯醇,所述聚乙烯醇的DIN 53015粘度为1-60mPa·s且DIN EN ISO 3681酯化值为40-450;

其中所述杀虫活性物质是拟除虫菊酯;

其中所述至少一种非离子乙氧基化乳化剂选自包含烷醇乙氧基化物的非离子乙氧基化乳化剂,所述烷醇乙氧基化物为含8-20个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇25-150mol环氧

乙烷的缩合产物；

其中所述水包油制剂包含0.5-8重量%的非离子乙氧基化乳化剂,1-10重量%的拟除虫菊酯和8-15重量%的至少一种燃烧盐。

11. 闷烧性杀虫产品,其包括

a) 支持物,

b) 至少一种聚乙烯醇和至少一种非离子乙氧基化乳化剂,

c) 至少一种燃烧盐,

d) 至少一种杀虫活性物质

和

e) 水;

其中b)-e)为根据权利要求1-6任一项的水包油制剂的组分,所述水包油制剂包含0.1-10重量%的聚乙烯醇,所述聚乙烯醇的DIN 53015粘度为1-60mPa·s且DIN EN ISO 3681酯化值为40-450;

其中所述杀虫活性物质是拟除虫菊酯;

其中所述至少一种非离子乙氧基化乳化剂选自包含烷醇乙氧基化物的非离子乙氧基化乳化剂,所述烷醇乙氧基化物为含8-20个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇25-150mol环氧乙烷的缩合产物;

其中所述水包油制剂包含0.5-8重量%的非离子乙氧基化乳化剂,1-10重量%的拟除虫菊酯和8-15重量%的至少一种燃烧盐。

12. 权利要求8或9的支持物或权利要求11的闷烧性杀虫产品的制备方法,其特征在于,将支持物用权利要求1-6之一的水包油制剂处理。

13. 权利要求12的方法,其特征在于,将所述支持物用权利要求1-6之一的水包油制剂涂布。

14. 权利要求13的方法,其特征在于,所述支持物借助凹印方法用一步法涂布权利要求1-6之一的水包油制剂。

水包油 (O/W) 杀虫制剂

[0001] 本发明涉及一种含有至少一种杀虫活性物质和至少一种燃烧盐 (burning salt) 的水包油 (O/W) 杀虫制剂和所述制剂的制备。本发明的制剂特别适用于借助于常规施用方法以经济的一步法处理适当的支持物,特别是纸质支持物。另外,本发明涉及通过使用本发明的制剂处理支持物而制备的可燃性杀虫产品。

[0002] EP-A-1339281描述了一种含有拟除虫菊酯溴氰菊酯的O/W制剂,由于该制剂可基于羧酸酯作为有机溶剂而制成,因此其具有明显降低的毒性。EP-A-1339281要求保护一种水包油乳剂制剂,其包含a) 一种或多种杀虫剂,更尤其是拟除虫菊酯;b) 一种或多种选自以下的溶剂:脂肪族一元羧酸酯、脂肪族二元羧酸酯、芳香族一元羧酸酯、芳香族二元羧酸酯和三正烷基磷酸酯;c) 乳化剂系统,其包含一种或多种阴离子表面活性剂和两种以上的非离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂中的一种具有4-12的HLB且一种具有12-20的HLB;d) 一种或多种成膜剂/增稠剂;以及e) 水。HLB(亲水亲油平衡值)是一种由W.C.Griffin (J.Soc.Cosmetic Chemists,1,311 (1949)) 定义的经验性数值范围,表示了乳化剂(更尤其是非离子表面活性剂)的两亲性。最不亲水的表面活性剂被赋予最低的HLB得分。EP-A-1139281中描述的O/W制剂适用于最终使用者用于喷雾施用,以保护作物植物免遭虫害。

[0003] WO-A-2007/131679描述了一种浸渍有杀虫活性物质的纸张。此处的纸张在两步法中制备,其中将所述纸张首先用6%浓度的硝酸钾水溶液预处理,然后进行干燥,然后在另一步骤中用活性物质溶液浸渍。WO-A-2007/131679没有公开任何制剂,其中纸张可以在一步法中尤其用杀虫活性物质和硝酸钾盐处理。

[0004] WO-A-2011/092722描述了一种浸渍有杀虫活性物质的纸张,所述纸张也是在两步法中制备的。与WO-A-2007/131679的方法类似,首先将所述纸张用硝酸钾处理,在进行干燥,然后用所述活性物质浸渍。

[0005] 本发明的目的是提供一种化学物理学上稳定的制剂,该制剂涉及杀虫活性物质(即,例如拟除虫菊酯)和燃烧盐,并因此特别适用于处理支持物,例如纸张。优选地,所述制剂旨在使得以经济的且工业上粗放的一步法处理支持物成为可能。在该一步法中,将所需的施用重量的本发明制剂在一个方法步骤中施用于支持物,使得所述支持物此后将以充分且均匀分散的方式含有功能性的制剂组分,例如,所述活性物质和所述燃烧盐。

[0006] 现有技术中记载的制剂不适用于实现该目的。尤其是,这些已知制剂不可能将杀菌活性物质与所需的燃烧盐结合到一个制剂中,并将所述结合物用于本发明的目的。尤其是,这样的制剂缺乏足够的化学-物理稳定性(以抵抗凝聚和乳化)并缺乏对本发明的所需目的而言必需的流变学特性,和/或不能被简单地改造以适应将所述制剂施用于适当支持物的传统机械装置和方法。

[0007] 令人意外的是,现已发现,所述目的可以通过水包油 (O/W) 制剂实现,所述制剂包括

[0008] a) 至少一种聚乙烯醇和/或至少一种非离子乙氧基化乳化剂,

[0009] b) 至少一种非水溶剂,

[0010] c) 至少一种燃烧盐,

- [0011] d) 至少一种杀虫活性物质，
[0012] 和
[0013] e) 水。

[0014] O/W制剂通常描述一个多相系统，其中油相分散于连续的水相中。在此上下文中，表述“油”是不溶于水的液体和溶剂的涵盖性术语，所述液体和溶剂与水或盐的水溶液的混合物产生相分离。实例是脂肪族的和芳香族的溶剂、植物油和动物油及其衍生物及芳香剂 (fragrance)，或其混合物。

[0015] 实验术语中，W/O和O/W制剂的区别通过测定电导率 (specific conductivity) 来确定。盐浓度为5重量%以上的盐的水溶液通常具有在mS/cm范围内的高电导率，而脂肪族和芳香族溶剂的电导率通常在 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的范围。因此，当其电导率高于0.1mS/cm时，含有燃烧盐的制剂将被实验性地分类为O/W制剂。因此，本发明的O/W制剂的电导率优选在室温 (20°C) 下测定时高于0.1mS/cm。

[0016] 根据本发明所考虑的聚乙烯醇是通过聚乙酸乙烯酯的部分或完全水解得到的化合物。因此，它们是具有不同聚合度和水解度的聚乙烯醇。更特别地，这些化合物是聚乙烯醇，其DIN 53015粘度为1-60mPa·s，优选1-20mPa·s，更优选1-10mPa·s (在20°C下浓度为4%的水溶液中)；其DIN EN ISO 3681酯化值为40至约450，优选至少140mg KOH/g。酯化值表示将1g聚乙烯醇水解所消耗的KOH的量。这类聚乙烯醇可商购，名称是，例如，Mowiol和 Polyviol。已经发现，部分水解的产品例如Mowiol 3-85* (购自Kuraray Specialties Europe) 是特别适合的。

[0017] 依据本发明，所述O/W制剂包含优选0.1-10重量%，优选0.5-8重量%，更优选在1.0-6重量%的范围内的聚乙烯醇。

[0018] 适当的非离子乙氧基化乳化剂特别优选选自烷基酚乙氧基化物、烷醇乙氧基化物、烷基胺乙氧基化物、乙氧基化山梨糖醇酐酯 (例如吐温系列)、蓖麻油乙氧基化物、环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物和烷醇/环氧丙烷/环氧乙烷共聚物。

[0019] 依据本发明特别优选包含乙氧基化醇 (即烷醇乙氧基化物) 的非离子乙氧基化乳化剂或包含环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物的乳化剂。

[0020] 脂肪醇与1-150mol环氧乙烷的烷基乙氧基化物缩合产物特别适用于相关用途。所述脂肪醇的烷基链可以是支链或直链的、伯或仲的，并通常具有6-22个碳原子。特别优选具有含8-20个碳原子的烷基的醇与每摩尔醇25-150mol环氧乙烷——优选每摩尔醇50-125mol、更优选60-100mol环氧乙烷——的缩合产物。

[0021] 特别优选的非离子乙氧基化乳化剂含有乙氧基化醇并选自被至少25、优选至少50mol的环氧乙烷乙氧基化的牛脂 (C₁₆-C₁₈) 醇，以商品名Lutensol购自BASF、以Empilan购自Albright和Wilson，及以Genapol购自Clariant。特别优选的乙氧基化乳化剂包含乙氧基化醇并选自被80mol环氧乙烷乙氧基化的牛脂 (C₁₆-C₁₈) 醇，以商品名Lutensol 80/80购自BASF、以Empilan KM 80购自Albright和Wilson，及以Genapol T800购自Clariant。

[0022] 特别优选的选自环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物的非离子乙氧基化乳化剂被至少25mol环氧乙烷乙氧基化，优选被至少50mol、更优选被至少75mol环氧乙烷乙氧基化。优选地，它们是被至少20mol环氧丙烷丙氧基化的环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物，例如，以商品名Pluronic购自BASF及以Synperonic购自Croda。该类产品中，优选使用购自BASF的

Pluronic PE 10500和购自Croda的Synperonic PE/F127。

[0023] 依据本发明,所述O/W制剂包含优选0.1-10重量%、更优选0.5-8重量%的非离子乙氧基化乳化剂作为本发明的O/W制剂的成分,更优选在1.0-6重量%的范围内。

[0024] 依据本发明,优选地,除了聚乙烯醇之外,还使用至少一种适当的非离子乙氧基化乳化剂用于所述O/W制剂。

[0025] 可用于本发明的非水溶剂有很多种且略溶于水。特别适用于本发明O/W制剂的非水溶剂包括芳香烃,例如烷基苯或烷基萘(例如Solvesso 100、Solvesso 150和Solvesso 200,Solvesso是注册商标;二甲苯;Reutasolv DI、Reutasolv MP、Reutasolv BP 4201,Reutasolv是注册商标);脂肪族溶剂(例如煤油、购自ExxonMobil的Exxsol D60和D80)、酮(例如环己酮或甲基环己酮);醇(例如苯甲醇、糠醇或丁醇);N-烷基吡咯烷酮(例如N-甲基吡咯烷酮或N-辛基吡咯烷酮);脂肪酸二甲酰胺(例如C₈-C₁₀脂肪酸二甲酰胺);植物油和动物油以及氯代烃(例如氯苯)。

[0026] 本发明上下文中所使用的表述植物油包括来自所有产油植物的油,包括菜籽油、大豆油、棕榈油、葵花籽油、棉籽油、玉米油、亚麻籽油、椰子油、红花油或蓖麻油。本发明上下文中所使用的表述动物油包括来自产油动物的油,例如动物脂油。非水溶剂的其他实例是这些油的转酯化产物,例如烷基酯,例如菜籽油甲酯,如Radia 7961(Fina Chemical, Belgium),或菜籽油乙酯。植物油优选为C₁₀-C₂₂脂肪酸酯,优选C₁₂-C₂₂脂肪酸酯。这类C₁₀-C₂₂脂肪酸酯的实例是不饱和或饱和的C₁₀-C₂₂脂肪酸的酯,所述C₁₀-C₂₂脂肪酸尤其是具有偶数个碳原子的脂肪酸,例如,顺芥子酸、异芥子酸、月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸,尤其是C₁₈脂肪酸如硬脂酸、亚油酸或亚麻酸。C₁₀-C₂₂脂肪酸酯的实例是那些通过将甘油或乙二醇与C₁₀-C₂₂脂肪酸反应得到的并且存在于例如来自产油植物的油中的酯;及(C₁-C₂₀)烷基(C₁₀-C₂₂)脂肪酸酯,其可通过例如将这些甘油-或乙二醇-C₁₀-C₂₂脂肪酸酯与C₁-C₂₀醇(例如甲醇、乙醇、丙醇或丁醇)进行转酯化反应获得。转酯化反应可通过本领域通常已知的方法进行,所述方法记载于例如**Römppe**s Chemie Lexikon,第9版,第2卷,1343页,Thieme Verlag,Stuttgart中。优选的C₁-C₂₀烷基C₁₀-C₂₂脂肪酸酯是甲酯、乙酯、正丙酯、异丙酯、正丁酯、异丁酯、正戊酯、异戊酯、新戊酯、正己酯、异己酯、正庚酯、异庚酯、正辛酯、2-乙基己酯、正壬酯、异壬酯和十二烷基酯。优选的甘油和乙二醇C₁₀-C₂₂脂肪酸酯是均一的或混合的C₁₀-C₂₂脂肪酸的甘油或乙二醇酯,所述C₁₀-C₂₂脂肪酸特别是具有偶数个碳原子的脂肪酸,例如顺芥子酸、异芥子酸、月桂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸,尤其是C₁₈脂肪酸如硬脂酸、亚油酸或亚麻酸。

[0027] 依据本发明特别优选的非水溶剂是脂肪酸的二甲酰胺(例如Genagen)、植物油(例如菜籽油甲酯)和烷基萘(例如Solvesso)。

[0028] 在一个优选实施方案中,所述活性物质可溶于所选择的溶剂。可有利地包括一种或多种助溶剂,尤其是当所述活性物质不是非常易溶于上述溶剂时。

[0029] 依据本发明,所述O/W制剂优选包含1-60重量%,优选5-40重量%的至少一种非水溶剂作为本发明的O/W制剂的组分。

[0030] 本发明制剂的另一组分是至少一种燃烧盐。燃烧盐使得用本发明制剂处理过的支持物在点燃和随后熄灭火焰后能够被控制,并能够均匀地闷烧。因此,所述燃烧盐能够确保被处理过的支持物在燃烧速度和完全性方面的燃烧性,而不允许发生自燃。

[0031] 优选地,燃烧盐选自硝酸盐(例如硝酸钾、硝酸铬、硝酸铁、硝酸铜、硝酸钠)。优选

地使用硝酸钾作为燃烧盐。

[0032] 依据本发明,所述O/W制剂优选包含6-25重量%,优选8-15重量%的至少一种燃烧盐作为本发明的O/W制剂的组分。

[0033] 至少一种杀虫活性物质,优选疏水的杀虫活性物质,被引入至本发明的O/W制剂中。优选的疏水杀虫活性物质是拟除虫菊酯、联苯菊酯(bifenthrin)、氟虫腈(fipronil)、苯甲酰脲(benzoylurea)衍生物(例如,氟铃脲(hexaflumuron)、氟苯脲(teflubenzuron)、氟虫脲(flufenoxuron))、磷酸酯(例如,胐硫磷(phoxim)、对硫磷(parathion)、杀螟松(fenitrothion)、敌百虫(trichlorphon)或敌敌畏(dichlorophos))或氨基甲酸酯(例如,甲基邻异丙氧基氨基甲酸苯酯(propoxur)、抗蚜威(pirimcarb)或涕灭威(aldicarb))。更优选使用的疏水杀虫活性物质为选自拟除虫菊酯的活性物质。另外,也可以在支持物(尤其是纸质支持物)上同时提供两种以上杀虫活性物质,例如2、3、4种或更多种杀虫活性物质。

[0034] 具体地,用于本发明的目的的拟除虫菊酯选自:氟丙菊酯(acrinathrin)、丙烯除虫菊酯(allethrin)、d-丙烯除虫菊酯、d-反-丙烯除虫菊酯、d-顺-反-除虫菊酯、顺式氯氰菊酯(alphamethrin)、bathrin、联苯菊酯(bifenthrin)、生物烯丙菊酯(bioallethrin)、S-生物烯丙菊酯(S-bioallethrin)、生物烯丙菊酯-S环戊烯基异构体(bioallethrin-S cyclopentenyl isomer)、bioethanomethrin、生物氯菊酯(biopermethrin)、除虫菊酯(bioresmethrin)、功夫菊酯(clocythrins)、二氯炔戊菊酯(chlovaporthrin)、乙氰菊酯(cycloprothrin)、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、 β -氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯(cyhalothrin)、 γ -三氟氯氰菊酯、 λ -三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯(cypermethrin)、 α -氯氰菊酯、 β -氯氰菊酯、顺-氯氰菊酯、 θ -氯氰菊酯、 ζ -氯氰菊酯、cyphenotrin、溴氰菊酯(deltamethrin)、反丙烯除虫菊(depallethrin)、右旋烯炔菊酯(empenthrin)、右旋烯炔菊酯(1R异构体)、杀蚊灵(esbiothrin)、杀灭阿菊酯(esfenvalerate)、依芬普司(etophenprox)、芬氟司林(fenfluthrin)、甲氰菊酯(fenpropathrin)、吡氯氰菊酯(fenpyrithrin)、氰戊菊酯(fenvalerate)、溴氟菊酯(flubrocycythrinate)、氟氰菊酯(flucythrinate)、氟胺氰菊酯(tau-fluvalinate)、氟氯苯菊酯(flumethrin)、fubfenprox、苄螨醚(halfenprox)、咪炔菊酯(imiprothrin)、噻恩菊酯(kadethrin)、甲氧苄氟菊酯(metofluthrin)、胺菊酯(neopynamin)、扑灭司林(permethrin)、顺-扑灭司林、反-扑灭司林、苯氧司林(phenothrin)、苯氧司林(1R-顺式异构体)、d-苯氧司林、炔烯菊酯(prallethrin)、丙氟菊酯(profluthrin)、protrifenbute、pynamin forte、反灭虫菊(pyresmethrin)、拟除虫菊酯、灭虫菊(resmethrin)、顺-灭虫菊、RU 15525、硅白灵(silafluofen)、氟胺氰菊酯、七氟菊酯(tefluthrin)、四甲司林(tetramethrin)(胺菊酯(phthalthrins))、四甲司林(1R异构体)、环戊烯丙菊酯(terallethrin)、四溴菊酯(tralomethrin)、四氟苯菊酯(transfluthrin)、ZXI 8901、除虫菊酯(除虫菊(pyrethrum))及上述活性物质的任意混合物。

[0035] 杀蚊灵、 λ -三氟氯氰菊酯、d-丙烯除虫菊酯、S-反丙烯除虫菊酯、炔烯菊酯、甲氧苄氟菊酯、除虫菊和/或四氟苯菊酯被特别优选地用作拟除虫菊酯。非常特别地优选四氟苯菊酯。

[0036] 依据本发明,所述O/W制剂优选包含0.1-20重量%,优选1-10重量%的至少一种杀虫剂作为本发明的O/W制剂的组分。

[0037] 以下化合物是可用于本发明制剂的其他杀虫活性物质的实例:

[0038] (1) 乙酰胆碱酯酶 (AChE) 抑制剂, 例如, 氨基甲酸酯类, 例如棉铃威 (alanycarb) (II-1-1)、涕灭威 (II-1-2)、恶虫威 (bendiocarb) (II-1-3)、丙硫克百威 (benfuracarb) (II-1-4)、丁酮威 (butocarboxim) (II-1-5)、丁酮砜威 (butoxycarboxim) (II-1-6)、胺甲奈 (carbaryl) (II-1-7)、虫螨威 (carbofuran) (II-1-8)、丁硫克百威 (carbosulphan) (II-1-9)、乙硫苯威 (ethiofencarb) (II-1-10)、仲丁威 (fenobucarb) (II-1-11)、伐虫脒 (formetanate) (II-1-12)、呋线威 (furathiocarb) (II-1-13)、异丙威 (isoproc carb) (II-1-14)、灭虫威 (methiocarb) (II-1-15)、灭多虫 (methomyl) (II-1-16)、速灭威 (metolcarb) (II-1-17)、杀线威 (oxamyl) (II-1-18)、抗蚜威 (II-1-19)、甲基邻异丙氧基氨基甲酸苯酯 (II-1-20)、硫双威 (thiodicarb) (II-1-21)、久效威 (thiofanox) (II-1-22)、啉蚜威 (triazamate) (II-1-23)、三甲威 (trimethacarb) (II-1-24)、XMC (II-1-25) 和灭杀威 (xylylcarb) (II-1-26); 或有机磷酸酯类, 例如高灭磷 (acephate) (II-1-27)、甲基吡恶磷 (azamethiphos) (II-1-28)、乙基谷硫磷 (azinphos-ethyl) (II-1-29)、谷硫磷 (azinphos-methyl) (II-1-30)、硫线磷 (cadusafos) (II-1-31)、氯氧磷 (chlorethoxyfos) (II-1-32)、毒虫畏 (chlorfenvinphos) (II-1-33)、氯甲磷 (chlormephos) (II-1-34)、毒死蜱 (chlorpyrifos) (II-1-35)、甲基毒死蜱 (chlorpyrifos-methyl) (II-1-36)、库马磷 (coumaphos) (II-1-37)、杀螟睛 (cyanophos) (II-1-38)、内吸磷-S-甲基 (demeton-S-methyl) (II-1-39)、敌匹硫磷 (diazinon) (II-1-40)、敌敌畏/DDP (dichlorvos/DDVP) (II-1-41)、百治磷 (dicrotophos) (II-1-42)、乐果 (dimethoate) (II-1-43)、甲基毒虫畏 (dimethylvinphos) (II-1-44)、乙拌磷 (disulphoton) (II-1-45)、EPN (II-1-46)、乙硫磷 (ethion) (II-1-47)、丙线磷 (ethoprophos) (II-1-48)、氨磺磷 (famphur) (II-1-49)、苯线磷 (fenamiphos) (II-1-50)、杀螟松 (fenitrothion) (II-1-51)、倍硫磷 (fenthion) (II-1-52)、噻唑磷 (fosthiazate) (II-1-53)、庚烯磷 (heptenophos) (II-1-54)、imicyafos (II-1-55)、异柳磷 (isofenphos) (II-1-56)、0-(甲氧基氨基硫代-磷酰基) 水杨酸异丙基酯 (II-1-57)、恶唑磷 (isoxathion) (II-1-58)、马拉硫磷 (malathion) (II-1-59)、灭蚜磷 (mecarbam) (II-1-60)、多灭灵 (methamidophos) (II-1-61)、杀扑磷 (methidathion) (II-1-62)、速灭磷 (mevinphos) (II-1-63)、久效磷 (monocrotophos) (II-1-64)、三溴磷 (naled) (II-1-65)、氧乐果 (omethoate) (II-1-66)、砜吸磷 (oxydemeton-methyl) (II-1-67)、对硫磷 (parathion) (II-1-68)、对硫磷甲酯 (parathion-methyl) (II-1-69)、稻丰散 (phenthoate) (II-1-70)、甲拌磷 (phorate) (II-1-71)、伏杀磷 (phosalone) (II-1-72)、亚胺硫磷 (phosmet) (II-1-73)、磷胺 (phosphamidon) (II-1-74)、胍硫磷 (phoxim) (II-1-75)、甲基嘧啶磷 (pirimiphos-methyl) (II-1-76)、丙溴磷 (profenofos) (II-1-77)、胺丙畏 (propetamphos) (II-1-78)、丙硫磷 (prothiofos) (II-1-79)、吡唑硫磷 (pyraclofos) (II-1-80)、哒嗪硫磷 (pyridaphenthion) (II-1-81)、喹噁啉 (quinalphos) (II-1-82)、治螟磷 (sulfotep) (II-1-83)、丁基嘧啶磷 (tebupirimfos) (II-1-84)、双硫磷 (temephos) (II-1-85)、特丁硫磷 (terbufos) (II-1-86)、杀虫畏 (tetrachlorvinphos) (II-1-87)、甲基乙拌磷 (thiometon) (II-1-88)、三唑磷 (triazophos) (II-1-89)、三氯磷酸酯 (trichlorfon) (II-1-90) 和蚜灭多 (vamidothion) (II-1-91)。

[0039] (2) GABA受控制的氯通道拮抗剂, 例如, 环戊二烯有机氯类 (cyclo diene

organochlorin), 如氯丹(chlordane) (II-2-1) 和硫丹(endosulfan) (II-2-2); 或苯基吡唑类(fiprols), 如乙虫腓(ethiprole) (II-2-3) 和氟虫腓(fipronil) (II-2-4)。

[0040] (3) 钠通道调节剂/电压依赖性钠通道阻滞剂, 例如拟除虫菊酯类, 例如氟丙菊酯(II-3-1)、丙烯除虫菊酯(II-3-2)、d-顺-反丙烯除虫菊酯(II-3-3)、d-反丙烯除虫菊酯(II-3-4)、联苯菊酯(II-3-5)、生物烯丙菊酯(II-3-6)、生物烯丙菊酯S-环戊基异构体(II-3-7)、除虫菊酯(II-3-8)、乙氰菊酯(II-3-9)、氟氯氰菊酯(II-3-10)、 β -氟氯氰菊酯(II-3-11)、三氟氯氰菊酯(II-3-12)、 λ -三氟氯氰菊酯(II-3-13)、 γ -三氟氯氰菊酯(II-3-14)、氯氰菊酯(II-3-15)、 α -氯氰菊酯(II-3-16)、 β -氯氰菊酯(II-3-17)、 θ -氯氰菊酯(II-3-18)、 ζ -氯氰菊酯(II-3-19)、苯醚氰菊酯[(1R)-反式异构体](II-3-20)、溴氰菊酯(II-3-21)、右旋烯炔菊酯[(EZ)-(1R)异构体](II-3-22)、杀灭阿菊酯(II-3-23)、依芬普司(etofenprox)(II-3-24)、甲氰菊酯(II-3-25)、氰戊菊酯(II-3-26)、氟氰菊酯(II-3-27)、氟氯苯菊酯(II-3-28)、氟胺氰菊酯(II-3-29)、苄螨醚(II-3-30)、咪炔菊酯(II-3-31)、噻恩菊酯(II-3-32)、扑灭司林(II-3-33)、苯氧司林[(1R)-反式异构体](II-3-34)、炔烯菊酯(II-3-35)、炔烯菊酯(除虫菊)(II-3-36)、灭虫菊(II-3-37)、硅白灵(II-3-38)、灭虫菊(II-3-39)、四甲司林(II-3-40)、四甲司林[(1R)异构体](II-3-41)、四溴菊酯(II-3-42)和四氟苯菊酯(II-3-43); 或DDT(II-3-44); 或甲氧氯(methoxychlor)(II-3-45)。

[0041] (4) 烟碱能乙酰胆碱受体(nAChR) 激动剂, 如新烟碱类, 例如啉虫脒(acetamiprid)(II-4-1)、噻虫胺(clothianidin)(II-4-2)、呋虫胺(dinotefuran)(II-4-3)、吡虫啉(imidacloprid)(II-4-4)、尼藤吡蓝(nitenpyram)(II-4-5)、噻虫啉(thiacloprid)(II-4-6)和快胜(thiamethoxam)(II-4-7); 或尼古丁(nicotin)(II-4-8)。

[0042] (5) 烟碱能乙酰胆碱受体(nAChR) 变构激活剂, 如棘武类(spinosins), 例如乙基多杀菌素(spinetoram)(II-5-1)和多杀菌素(spinosad)(II-5-2)。

[0043] (6) 氯通道激活剂, 例如阿凡曼菌素类(ivermectins)/米尔倍霉素类(milbemycins), 例如阿巴克丁(abamectin)(II-6-1)、埃玛菌素(emamectin benzoate)(II-6-2)、雷皮菌素(lepimectin)(II-6-3)和弥拜菌素(milbemectin)(II-6-4)。

[0044] (7) 保幼激素拟似物(mimetic), 如保幼激素类似物, 例如烯虫乙酯(hydroprene)(II-7-1)、烯虫炔酯(kinoprene)(II-7-2)和烯虫酯(methoprene)(II-7-3); 或苯醚威(fenoxycarb)(II-7-4); 或蚊蝇醚(pyriproxyfen)(II-7-5)。

[0045] (8) 具有未知或不明确的作用原理的活性化合物, 如卤代烃类, 例如溴代甲烷(II-8-1)和其他卤代烃类; 或硝基氯仿(chloropicrin)(II-8-2); 或硫酰氟(sulphuryl fluoride)(II-8-3); 或硼砂(borax)(II-8-4); 或酒石酸氧锑钾(tartar emetic)(II-8-5)。

[0046] (9) 选择性抗饲育剂, 例如拒嗉酮(pymetrozine)(II-9-1); 或氟啉虫酰胺(flonicamid)(II-9-2)。

[0047] (10) 螨虫生长抑制剂, 例如四螨嗪(clofentezine)(II-10-1)、噻螨酮(hexythiazox)(II-10-2)和氟螨嗪(diflovidazin)(II-10-3); 或乙螨唑(etoxazole)(II-10-4)。

[0048] (11) 昆虫肠道膜的微生物干扰物, 例如苏云金芽孢杆菌以色列亚种(*Bacillus thuringiensis subspecies israelensis*)(II-11-1)、球形芽孢杆菌(*Bacillus*

sphaericus) (II-11-2)、苏云金芽孢杆菌鲎泽亚种 (*Bacillus thuringiensis* subspecies aizawai) (II-11-3)、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种 (*Bacillus thuringiensis* subspecies kurstaki) (II-11-4)、苏云金芽孢杆菌拟步行甲亚种 (*Bacillus thuringiensis* subspecies tenebrionis) (II-11-5) 和BT植物蛋白:Cry1Ab、Cry1Ac、Cry1Fa、Cry2Ab、mCry3A、Cry3Ab、Cry3Bb、Cry34/35Ab1 (II-11-6)。

[0049] (12) 氧化磷酸化抑制剂,ATP干扰物,例如丁醚脲(diafenthiuron) (II-12-1);或有机锡化合物,例如三唑锡(azocyclotin) (II-12-2)、三环锡(cyhexatin) (II-12-3) 和苯丁锡(fenbutatinoxide) (II-12-4);或克螨特(propargite) (II-12-5);或四氯杀螨砜(tetradifon) (II-12-6)。

[0050] (13) 通过中断H⁺质子梯度起作用的氧化磷酸化的解偶联剂,例如虫螨腈(II-13-1)、DNOC(II-13-2) 和氟虫胺(sulfluramid) (II-13-3)。

[0051] (14) 烟碱能乙酰胆碱受体拮抗剂,例如杀虫磺(bensultap) (II-14-1)、杀螟丹(cartap hydrochloride) (II-14-2)、杀虫环(thiocyclam) (II-14-3) 和杀虫双(thiosultap-sodium) (II-14-4)。

[0052] (15) O型壳多糖生物合成抑制剂,例如双三氟虫脲(bistrifluron) (II-15-1)、定虫隆(chlorfluazuron) (II-15-2)、二氟苯隆(diflubenzuron) (II-15-3)、氟环脲(flucycloxuron) (II-15-4)、氟虫脲(flufenoxuron) (II-15-5)、氟铃脲(hexaflumuron) (II-15-6)、氯芬奴隆(lufenuron) (II-15-7)、氟酰脲(novaluron) (II-15-8)、多氟脲(noviflumuron) (II-15-9)、氟苯脲(teflubenzuron) (II-15-10) 和杀铃脲(triflumuron) (II-15-11)。

[0053] (16) I型壳多糖生物合成抑制剂,例如噻嗪酮(buprofezine) (II-16-1)。

[0054] (17) 蜕皮干扰物,双翅目(dipteran),例如环丙马秦(cyromazine) (II-17-1)。

[0055] (18) 蜕皮激素受体激动剂,例如环虫酰肼(chromafenozide) (II-18-1)、氯虫酰肼(halofenozide) (II-18-2)、甲氧虫酰肼(methoxyfenozide) (II-18-3) 和虫酰肼(tebufenozide) (II-18-4)。

[0056] (19) 章鱼胺能激动剂,例如,双甲咪(amitraz) (II-19-1)。

[0057] (20) 复合物III电子传递抑制剂,例如氟蚁腓(hydramethylnon) (II-20-1);或灭螨醌(acequinocyl) (II-20-2);或啉啉酯(flucacrypyrim) (II-20-3)。

[0058] (21) 复合物I电子传递抑制剂,如METI杀虫剂,例如喹啉醚(fenazaquin) (II-21-1)、霸螨灵(fenpyroximate) (II-21-2)、啉啉醚(pyrimidifen) (II-21-3)、吡啉灵(pyridaben) (II-21-4)、吡啉胺(tebufenpyrad) (II-21-5) 和唑虫酰胺(tolfenpyrad) (II-21-6);或鱼藤酮(rotenone) (鱼藤属(derris)) (II-21-7)。

[0059] (22) 电压依赖性钠通道阻滞剂,例如茚虫威(indoxacarb) (II-22-1);或氰氟虫腓(metaflumizone) (II-22-2)。

[0060] (23) 乙酰-CoA羧化酶抑制剂,如特窗酸和特特拉姆酸衍生物,例如螺螨酯(spirodiclofen) (II-23-1)、螺甲螨酯(spiromesifen) (II-23-2) 和螺虫乙酯(spirotetramat) (II-23-3)。

[0061] (24) 复合物IV电子传递抑制剂,如磷化氢,例如磷化铝(II-24-1)、磷化钙(II-24-2)、磷化氢(II-24-3) 和磷化锌(II-24-4);或氰化物(II-24-5)。

[0062] (25) 复合物II电子传递抑制剂,例如唑螨氰(cyenoxyfen) (II-25-1)。

[0063] (28) 兰尼碱(Ryanodin)受体效应物,如二酰胺类,例如氯虫酰胺(chlorantraniliprole) (II-28-1)和氟虫双酰胺(flubendiamide) (II-28-2)。

[0064] 其他具有未知作用机理的活性物质,例如磺胺嘧啶(amidoflumet) (II-29-1)、印楝素(azadirachtin) (II-29-2)、benclorhiaz (II-29-3)、苯螨特(benzoximate) (II-29-4)、联苯肼酯(bifenazate) (II-29-5)、溴螨酯(bromopropylate) (II-29-6)、喹甲硫酯(quinomethionate) (II-29-7)、冰晶石(cryolite) (II-29-8)、氰虫酰胺(cyantraniliprole) (cyazypyr) (II-29-9)、丁氟螨酯(cyflumetofen) (II-29-10)、三氯杀螨醇(dicofol) (II-29-11)、氟螨啉(diflovidazin) (II-29-12)、fluensulphone (II-29-13)、噻虫胺(flufenexim) (II-29-14)、丁虫腈(flufiprole) (II-29-15)、氟吡菌酰胺(fluopyram) (II-29-16)、呋喃虫酰胺(fufenozide) (II-29-17)、氯噻啉(imidacloprid) (II-29-18)、异菌脲(iprodione) (II-29-19)、氯氟醚菊酯(mepherfluthrin) (II-29-20)、啉虫丙醚(pyridalyl) (II-29-21)、pyrifluquinazon (II-29-22)、四氟醚菊酯(tetramethylfluthrin) (II-29-23)和碘甲烷(iodomethane) (II-29-24);以及基于坚硬芽孢杆菌(*Bacillus firmus*) (尤其是CNCM I-1582菌株,例如VOTiVO™, BioNem)的制剂(II-29-25)及以下已知的活性化合物:3-溴-N-{2-溴-4-氯-6-[(1-环丙基乙基)氨基]苯基}-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-26) (从W02005/077934已知)、4-[[(6-溴吡啶-3-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-27) (从W02007/115644已知)、4-[[(6-氟吡啶-3-基) 甲基] (2,2-二氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-28) (从W02007/115644已知)、4-[[(2-氯-1,3-噻唑-5-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-29) (从W02007/115644已知)、4-[[(6-氯吡啶-3-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-30) (从W02007/115644已知)、flupyradifurone (II-29-31)、4-[[(6-氯-5-氟吡啶-3-基) 甲基] (甲基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-32) (从W02007/115643已知)、4-[[(5,6-二氯吡啶-3-基) 甲基] (2-氟乙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-33) (从W02007/115646已知)、4-[[(6-氯-5-氟吡啶-3-基) 甲基] (环丙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-34) (从W02007/115643已知)、4-[[(6-氯吡啶-3-基) 甲基] (环丙基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-35) (从EP-A-0 539 588已知)、4-[[(6-氯吡啶-3-基) 甲基] (甲基) 氨基] 呋喃-2 (5H) -酮(II-29-36) (从EP-A-0 539 588已知)、{[1-(6-氯吡啶-3-基) 乙基] (甲基) 氧- λ^4 -亚硫基} 氨基(II-29-37) (从W0 2007/149134已知) 及其非对映异构体{[(1R)-1-(6-氯吡啶-3-基) 乙基] (甲基) 氧- λ^4 -亚硫基} 氨基(A) (II-29-38) 和{[(1S)-1-(6-氯吡啶-3-基) 乙基] (甲基) 氧- λ^4 -亚硫基} 氨基(B) (II-29-39) (也从W0 2007/149134已知) 和氟啉虫胺(II-29-40) 及其非对映异构体[(R)-甲基(氧)] {(1R)-1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基}- λ^4 -亚硫基] 氨基(A1) (II-29-41) 和[(S)-甲基(氧)] {(1S)-1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基}- λ^4 -亚硫基] 氨基(A2) (II-29-42), 被称为A组非对映异构体(从W02010/074747、W02010/074751已知)、[(R)-甲基(氧)] {(1S)-1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基}- λ^4 -亚硫基] 氨基(B1) (II-29-43) 和[(S)-甲基(氧)] {(1R)-1-[6-(三氟甲基) 吡啶-3-基] 乙基}- λ^4 -亚硫基] 氨基(B2) (II-29-44), 被称为B组非对映异构体(也从W0 2010/074747、W0 2010/074751已知) 和11-(4-氯-2,6-二甲基苯基)-12-羟基-1,4-二氧杂-9-氮杂二螺[4.2.4.2]十四碳-11-烯-10-酮(II-29-45) (从W0 2006/089633已知)、3-(4'-氟-2,4-二甲基二苯基-3-基)-4-羟基-8-氧杂-1-氮

杂螺[4.5]癸-3-烯-2-酮(II-29-46)(从W0 2008/067911已知)、1-{2-氟-4-甲基-5-[(2,2,2-三氟乙基)亚磺酰基]苯基}-3-(三氟甲基)-1H-1,2,4-三唑-5-胺(II-29-47)(从W0 2006/043635已知)、[(3S,4aR,12R,12aS,12bS)-3-[(环丙基羰基)氧基]-6,12-二羟基-4,12b-二甲基-11-氧代-9-(吡啶-3-基)-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-十氢-2H,11H-苯并[f]吡喃并[4,3-b]苯并吡喃-4-基]甲基环丙烷羧酸酯(II-29-48)(从W0 2008/066153已知)、2-氰基-3-(二氟甲氧基)-N,N-二甲基苯磺酰胺(II-29-49)(从W0 2006/056433已知)、2-氰基-3-(二氟甲氧基)-N-甲基苯磺酰胺(II-29-50)(从W0 2006/100288已知)、2-氰基-3-(二氟甲氧基)-N-乙基苯磺酰胺(II-29-51)(从W0 2005/035486已知)、4-(二氟甲氧基)-N-乙基-N-甲基-1,2-苯并噻唑-3-胺1,1-二氧化物(II-29-52)(从W0 2007/057407已知)、N-[1-(2,3-二甲基苯基)-2-(3,5-二甲基苯基)乙基]-4,5-二氢-1,3-噻唑-2-胺(II-29-53)(从W02008/104503已知)、{1'-[(2E)-3-(4-氯苯基)丙-2-烯-1-基]-5-氟螺[吡啶-3,4'-哌啶]-1(2H)-基}(2-氯吡啶-4-基)甲酮(II-29-54)(从W02003/106457已知)、3-(2,5-二甲基苯基)-4-羟基-8-甲氧基-1,8-二氮杂螺[4.5]癸-3-烯-2-酮(II-29-55)(从W02009/049851已知)、3-(2,5-二甲基苯基)-8-甲氧基-2-氧代-1,8-二氮杂螺[4.5]癸-3-烯-4-基碳酸乙酯(II-29-56)(从W02009/049851已知)、4-(丁-2-烯-1-基氧基)-6-(3,5-二甲基哌啶-1-基)-5-氟嘧啶(II-29-57)(从W02004/099160已知)、(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基)(3,3,3-三氟丙基)丙二腈(II-29-58)(从W02005/063094已知)、(2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基)(3,3,4,4,4-五氟丁基)丙二腈(II-29-59)(从W02005/063094已知)、8-[2-(环丙基甲氧基)-4-(三氟甲基)苯氧基]-3-[6-(三氟甲基)哒嗪-3-基]-3-氮杂双环[3.2.1]辛烷(II-29-60)(从W02007/040280已知)、flometoquin(II-29-61)、PF1364(CAS登记号1204776-60-2)(II-29-62)(从JP 2010/018586已知)、5-[5-(3,5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氢-1,2-噁唑-3-基]-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)苯甲腈(II-29-63)(从W02007/075459已知)、5-[5-(2-氯吡啶-4-基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氢-1,2-噁唑-3-基]-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)苯甲腈(II-29-64)(从W0 2007/075459已知)、4-[5-(3,5-二氯苯基)-5-(三氟甲基)-4,5-二氢-1,2-噁唑-3-基]-2-甲基-N-{2-氧代-2-[(2,2,2-三氟乙基)氨基]乙基}苯甲酰胺(II-29-65)(从W0 2005/085216已知)、4-{[(6-氯吡啶-3-基)甲基](环丙基)氨基}-1,3-噁唑-2(5H)-酮(II-29-66)、4-{[(6-氯吡啶-3-基)甲基](2,2-二氟乙基)氨基}-1,3-噁唑-2(5H)-酮(II-29-67)、4-{[(6-氯吡啶-3-基)甲基](乙基)氨基}-1,3-噁唑-2(5H)-酮(II-29-68)、4-{[(6-氯吡啶-3-基)甲基](甲基)氨基}-1,3-噁唑-2(5H)-酮(II-29-69)(均从W02010/005692已知)、NNI-0711(II-29-70)(从W0 2002/096882已知)、1-乙酰基-N-[4-(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基丙-2-基)-3-异丁基苯基]-N-异丁酰基-3,5-二甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺(II-29-71)(从W0 2002/096882已知)、2-[2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)-5-氯-3-甲基苯甲酰基]-2-甲基肼羧酸甲酯(II-29-72)(从W0 2005/085216已知)、2-[2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)-5-氰基-3-甲基苯甲酰基]-2-乙基肼羧酸甲酯(II-29-73)(从W0 2005/085216已知)、2-[2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)-5-氰基-3-甲基苯甲酰基]-2-甲基肼羧酸甲酯(II-29-74)(从W02005/085216已知)、2-[3,5-二溴-2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)苯甲酰基]-1,2-二乙基肼羧酸甲酯(II-29-75)(从W02005/085216已知)、2-[3,5-二溴-2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)苯

甲酰基]-2-乙基胍羧酸甲酯(II-29-76)(从W02005/085216已知)、(5RS,7RS;5RS,7SR)-1-(6-氯-3-吡啶基甲基)-1,2,3,5,6,7-六氢-7-甲基-8-硝基-5-丙氧基咪唑并[1,2-a]吡啶(II-29-77)(从W02007/101369已知)、2-{6-[2-(5-氟吡啶-3-基)-1,3-噻唑-5-基]吡啶-2-基}嘧啶(II-29-78)(从W0 2010/006713已知)、2-{6-[2-(吡啶-3-基)-1,3-噻唑-5-基]吡啶-2-基}嘧啶(II-29-79)(从W0 2010/006713已知)、1-(3-氯吡啶-2-基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-(甲基氨基甲酰基)苯基]-3-{[5-(三氟甲基)-1H-四唑-1-基]甲基}-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-80)(从W0 2010/069502已知)、1-(3-氯吡啶-2-基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-(甲基氨基甲酰基)苯基]-3-{[5-(三氟甲基)-2H-四唑-2-基]甲基}-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-81)(从W0 2010/069502已知)、N-[2-(叔丁基氨基甲酰基)-4-氰基-6-甲基苯基]-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-{[5-(三氟甲基)-1H-四唑-1-基]甲基}-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-82)(从W0 2010/069502已知)、N-[2-(叔丁基氨基甲酰基)-4-氰基-6-甲基苯基]-1-(3-氯吡啶-2-基)-3-{[5-(三氟甲基)-2H-四唑-2-基]甲基}-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-83)(从W0 2010/069502已知)、(1E)-N-[(6-氯吡啶-3-基)甲基]-N'-氰基-N-(2,2-二氟乙基)乙脒(II-29-84)(从W0 2008/009360已知)、N-[2-(5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-基)-4-氯-6-甲基苯基]-3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-甲酰胺(II-29-85)(从CN 102057925已知)和2-[3,5-二溴-2-({[3-溴-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-基]羰基}氨基)苯甲酰基]-2-乙基-1-甲基胍羧酸甲酯(II-29-86)(从W0 2011/049233已知)。

[0065] 所述活性物质,在此处称作“通用名”,是已知的,并记载于例如农药手册(“The Pesticide Manual”14th Ed.,British Crop Protection Council 2006)中,或可在网上找到(例如<http://www.alanwood.net/pesticides>)。

[0066] 本发明的O/W制剂包含水作为附加组分。本发明的O/W制剂优选包含20-85重量%,更优选40-70重量%的水。

[0067] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明的O/W制剂还优选包含至少一种着色剂和/或至少一种芳香剂。优选地,本发明的制剂包含至少一种着色剂和至少一种芳香剂。

[0068] 可用的着色剂是无机颜料,例如氧化铁、氧化钛、普鲁士蓝和有机染料例如三苯甲烷、二苯甲烷、噁嗪、氧杂蒽、亚氨基萘醌(iminonaphthoquinone)、偶氮甲碱(azomethine)和蒽醌(anthraquinone),例如Oil Yellow#101、Oil Yellow#103、Oil Pink#312、Oil Red、Oil Green BG、Oil Blue B0S、Oil Blue#603、Oil Black BY、Oil Black BS、Oil Black T-505(Orient Kagaku Kogyo)、Victoria Purc Blue B0H(Hodogaya Kagaku)、Patent Pure Blue(Sumitomo Mikuni Kagaku)、结晶紫(CI 4255)、甲基紫(CI 42535)、乙基紫、Rhodamin B(CI 145170B)、Malchit Green(CI 142000)、亚甲基蓝(CI 52015)、亮蓝、甲基绿、红霉素(Erythrocin) B、碱性品红、间甲酚紫、金胺(auramin)、4-对-二乙基氨基苯基亚胺萘醌、leucobasis染料和伯或仲丙烯酰胺染料例如三苯胺、二苯胺、邻氯苯胺、1,2,3-三苯基胍、萘胺、二氨基二苯基甲烷、p,p'-双-二甲基氨基二苯基胺、1,2-二苯氨基乙烯、p,p',p''-三-二甲基氨基三苯基甲烷、p,p'-双-二甲基氨基二苯基甲基亚胺、p,p,p''-三氨基-邻-甲基三苯基甲烷、p,p'-双-二甲基氨基二苯基-4-苯氨基萘基甲烷、p,p',p''-三氨基三苯基甲烷等。

[0069] 优选使用阴离子、阳离子或碱性着色剂例如,氧杂蒽染料Ceravon Fast Rhodamin B 400%(DixonChew)和Sanolin Rhodiamin B02(Clatiant),直接染料Levacell Violet

BB fl.40% (Lanxess), 偶氮染料Bayscript Magenta LB fl. (Lanxess)、Ceracryl Magenta (CixonChew)、Astra Red Violet 3RC liq. (Lanxess)、Astra Ploxin G (Lanxess) 和Cartazine Violet 4EK liq. (Clariant)。

[0070] 特别优选使用阴离子着色剂, 例如, 氧杂蒽染料Ceravon Fast Rhodamin B 400% (DixonChew) 和Sanolin Rhodiamin B02 (Clatiant), 直接染料Levacell Violet BB fl.40% (Lanxess) 和偶氮染料Bayscript Magenta LB fl. (Lanxess)。

[0071] 根据着色剂的溶解性, 依据本发明可以使用其他表面活性物质以溶解着色剂。例如, 如果使用三氨基三苯基甲烷, 在将其加入本发明的制剂之前, 用水和表面活性物质, 优选在提高的温度(最高达70℃)下将其溶解。适当的表面活性物质是, 例如, 乙氧基化醇类的非离子表面活性剂(如上文进一步描述)。

[0072] 天然芳香剂可选自例如薰衣草、麝香、灵猫香、龙涎香、castereum及类似芳香剂: 香旱芽油 (ajowan oil)、扁桃油、秋葵子精油 (ambrette seed absolute)、当归根油 (angelica root oil)、茴香醚 (anisole)、罗勒油 (basil oil)、桂花油 (bay oil)、安息香树脂 (benzoin resinoid)、佛手柑 (bergamot) 精油、桉树油、紫檀油、阿魏油、玉树油 (cajeput oil)、依兰油 (cananga oil)、辣椒油 (capsicum oil)、藏茴香油 (caraway oil)、豆蔻油 (cardamom oil)、胡萝卜籽油、肉桂油 (cassia oil)、雪松油 (cedar wood oil)、芹菜籽油、桂皮油 (cinnamon bark oil)、香茅油 (citronella oil)、香鼠尾草油 (clary sage oil)、丁香油 (clove oil)、白兰地香油 (cognac oil)、芫荽油 (coriander oil)、荜澄茄油 (oil of cubebes)、樟脑油 (camphor oil)、莳萝油 (dill oil)、龙毫油 (tarragon oil)、桉油 (eucalyptus oil)、甜味茴香油 (fennel oil sweet)、calbanum resinoid、大蒜油 (garlic oil)、老鹳草油 (geranium oil)、姜油 (ginger oil)、葡萄柚油 (grapefruit oil)、酒花油 (hop oil)、风信子精油 (hyacinth absolute)、茉莉精油 (jasmine absolute)、杜松子油 (juniper berry oil)、劳丹脂树脂 (labdanum resinoid)、薰衣草油 (lavender oil)、月桂树叶油 (bay leaf oil)、柠檬油 (lemon oil)、柠檬草油 (lemon grass oil)、lavage oil、肉豆蔻油 (mace oil)、红橘油 (tangerine oil)、Nfisoma absolute、没药精油 (myrrh absolute)、芥子油 (mustard oil)、水仙花精油 (narcissus absolute)、橙花油 (neroli oil)、槟榔油 (nutmeg oil)、栎树苔藓精油 (oak moss absolute)、乳香树脂 (olibanum resinoid)、洋葱油 (onion oil)、红没药香脂 (opoponax resinoid)、橙油 (orange oil)、橙花油 (orange flower oil)、鸢尾浸膏 (iris concrete)、胡椒油 (pepper oil)、薄荷油 (peppermint oil)、秘鲁香脂 (balsam of Peru)、橙叶油 (petitgrain oil)、松针油 (pine needle oil)、玫瑰精油 (rose absolute)、玫瑰油 (rose oil)、迷迭香油 (rosemary oil)、檀木油 (sandalwood oil)、鼠尾草油 (sage oil)、卷曲薄荷油 (curly-mint oil)、苏合香油 (styrax oil)、百里香油 (thyme oil)、吐鲁香脂 (tolu balsam)、香豆精油 (tonka bean absolute)、晚香玉精油 (tuberose absolute)、松节油 (oil of turpentine)、香草荚精油 (vanilla pod absolute)、香根油 (vetiver oil)、紫罗兰叶精油 (violet leaf absolute)、依兰树油 (ylang-ylang oil) 及类似植物油等及其混合物。

[0073] 可以添加到本发明的制剂中的合成芳香剂为: 蒎烯 (pinene)、柠檬烯 (limonene) 及类似烃、3,3,5-三甲基环己醇、沉香醇 (linalool)、香叶醇 (geraniol)、橙花醇 (nerol)、香

茅醇(citronellol)、薄荷醇(menthol)、龙脑(borneol)、龙脑基甲氧基环己醇(borneyl methoxycyclohexanol)、苯甲醇、对甲氧基苯甲醇(anisyl alcohol)、肉桂醇(cinnamyl alcohol)、 β -苯乙醇(β -phenylethyl alcohol)、顺-3-己醇、松油醇(terpineol)及类似醇;茴香脑(anethols)、麝香二甲苯(musk xylene)、异丁子香酚(isoeugenol)、甲基丁子香酚(methyleugenol)及类似酚;戊基肉桂醛(amylicinnamaldehyde)、茴香醛(anisaldehyde)、正丁醛(n-butyraldehyde)、枯茗醛(cuminaldehyde)、仙客来醛(cyclamenaldehyde)、癸醛(decylaldehyde)、异丁醛(isobutyraldehyde)、己醛(hexylaldehyde)、庚醛(heptylaldehyde)、正-壬醛壬二烯醇(n-nonylaldehyde nonadienol)、柠檬醛(citral)、香茅醛(citronellal)、羟基香茅醛(hydroxycitronellal)、苯甲醛(benzaldehyde)、甲基壬基乙醛(methylnonyl acetaldehyde)、肉桂醛(cinnamaldehyde)、十二烷醇(dodecanol)、己基肉桂醛(hexylcinnamaldehyde)、十一醛(undecanal)、胡椒醛(heliotropin)、香草醛(vanillin)、乙基香草醛(ethylvanillin)及类似醛、甲基戊基酮(methyl amyl ketone)、甲基 β -萘基酮(methyl β -naphthyl ketone)、甲壬酮(methylnonyl ketone)、麝香酮(musk ketone)、丁二酮(diacetyl)、2,3-戊二酮(acetylpropionyl)、乙酰丁酰(acetylbutyryl)、香芹酮(carvone)、双甲酮(methone)、樟脑(camphor)、苯乙酮(acetophenone)、对甲基苯乙酮(p-methylacetophenone)、紫罗酮(ionone)、甲基紫罗酮及类似酮;戊基丁内酯(amylic butyrolactone)、二苯基醚(diphenyl oxide)、苯基缩水甘氨酸甲酯(methyl phenylglycidate)、壬基丙酮(nonylacetone)、香豆素(coumarin)、桉油酚(cineol)、甲基苯基缩水甘油酸乙酯(ethyl methylphenylglycidate)及类似内酯或氧化物,甲酸甲酯(methylformate)、甲酸异丙酯(isopropyl formate)、甲酸芳樟酯(linalylformate)、乙酸乙酯、乙酸辛酯、乙酸甲酯、乙酸苯甲酯、乙酸肉桂酯、丙酸丁酯、乙酸异戊酯、异丁酸异丙酯、异戊酸香叶酯(geranyl isovalerate)、己酸烯丙酯(allyl capronate)、庚酸丁酯(butyl heptylate)、辛酸辛酯(octyl caprylate)、庚炔羧酸甲酯(methyl heptinecarboxylate)、辛炔羧酸甲酯、辛酸异戊酯、月桂酸甲酯(methyl laurate)、肉豆蔻酸乙酯(ethyl myristate)、肉豆蔻酸甲酯(methyl myristate)、苯甲酸乙酯、苯甲酸苄酯、甲基苯基乙酸甲酯(methyl carbonylphenylacetate)、苯乙酸异丁酯(isobutyl phenylacetate)、肉桂酸甲酯(methyl cinnamate)、苯丙烯酸苯丙烯酯(styracin)、水杨酸甲酯、茴香酸乙酯(ethyl anisate)、氨基茴酸甲酯(methyl anthranilate)、丙酮酸乙酯、丁基丁酸乙酯、丙酸苄酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、乙酸对叔丁基环己酯、乙酸柏木酯(cedryl acetate)、香茅醇乙酸酯(citronellyl acetate)、甲酸香茅酯(citronellyl formate)、乙酸对甲酚酯(p-cresyl acetate)、丁酸乙酯、己酸乙酯、肉桂酸乙酯(ethyl cinnamate)、苯乙酸乙酯(ethyl phenylacetate)、巴西酸乙二醇酯(ethylene brassylate)、乙酸香叶酯(geranyl acetate)、甲酸香叶酯(geranyl formate)、水杨酸异戊酯、戊酸异戊酯(isoamyl valerate)、乙酸异冰片酯(isobornyl acetate)、乙酸里哪酯(linalyl acetate)、氨基茴酸甲酯(methyl anthranilate)、二氢茉莉酮酸甲酯(methyl dihydrojasmonate)、乙酸壬酯、乙酸 β -苯基乙酯、乙酸三氯亚甲基苯基甲酯(trichloromethylenephénylcarbonyl acetate)、乙酸松油酯(terpinyl acetate)、乙酸香根酯(vetiveryl acetate)及类似酯。这些芳香剂可以单独使用,或将这些中的至少两种彼此混合使用。除所述芳香剂外,如果合适,本发明的制剂中

还可包含芳香剂工业中常用的添加剂,例如广藿香油 (Patchouli oil) 或类似的挥发抑制剂例如丁香酚 (eugenol) 或类似的粘度调节剂。

[0074] 本发明的制剂也可包含除臭剂例如,甲基丙烯酸月桂酯、巴豆酸香叶酯 (geranyl crotonate)、苯乙酮肉豆蔻酸酯 (acetophenone myristate)、对甲基苯乙酮苯甲醛 (p-methyl acetophenone benzaldehyde)、乙酸苄酯、丙酸苄酯、戊基肉桂醛 (amylcinnamaldehyde)、茴香醛 (anisaldehyde)、二苯醚、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、甲基苯基乙酸酯、乙基苯基乙酸酯、neolin、黄樟素 (safrol) 等。

[0075] 所述芳香剂优选已是所述非水溶剂的组分。

[0076] 通常,所述O/W制剂优选包含1-60重量%的芳香剂,更优选2-40重量%,更加优选5-15重量%。

[0077] 作为本发明的另一优选实施方案,所述O/W制剂优选包含0.01-5重量%,更优选0.01-1重量%的着色剂。关于O/W制剂的以上描述的组分的所有重量百分比总和并不高于100%。

[0078] 如有需要,本发明的O/W制剂还包含添加剂或佐剂,优选防冻剂、苦味剂、稳定剂、止泡剂、湿润剂、消泡剂和防腐剂。适当的防冻剂的实例是乙二醇、一丙二醇、甘油、己二醇、1-甲氧基-2-丙醇、环己醇,尤其是一丙二醇。适当的苦味剂特别是芳香油,优选薄荷油、桉油、苦杏仁油、薄荷脑,水果芳香物质,优选柠檬、橙、佛手柑、葡萄柚的芳香物质或其混合物,和/或苯甲地那铵。可任选地加入至制剂的稳定剂是酸,优选有机酸例如十二烷基苯磺酸、乙酸、丙酸或柠檬酸,尤其是柠檬酸,及抗氧化剂如丁基羟基甲苯 (BHT)、丁基羟基茴香醚 (BHA),尤其是丁基羟基甲苯。优选的止泡剂和消泡剂是基于聚硅氧烷,特别优选的是二烷基聚硅氧烷 (dialkylpolysiloxane) 的水性乳液 (作为 **Rhodorsil®** 426R 购自 Rhodia Chimie, France, 作为 Wacker SE 系列购自 Wacker, Germany) 及油状的二烷基聚硅氧烷的混合物 (作为 **Rhodorsil®** 416 购自 Rhodia Chimie, France, 作为 Wacker 5184 或 Wacker SL 购自 Wacker, Germany)。

[0079] 本发明的制剂任选地还包含影响用本发明制剂处理的支持物的燃烧性质或其他性质的功能性添加剂。可以提及的所述添加剂的实例是磷酸盐 (例如,磷酸钠、磷酸二氢铵)、有机酸 (例如柠檬酸三钠、柠檬酸三钾、乙酸钠、酒石酸钠、琥珀酸、丙二酸等) 和蜡。这类添加剂的其他实例是矿物无机物质例如二氧化钛、碳酸钙、层状硅酸盐例如高岭土,及有机填充剂例如微晶纤维素。

[0080] 本发明的另一个主题涉及本发明的制剂用于处理支持物的用途。

[0081] 依据本发明,“处理”指使支持物与所述制剂接触的过程。适当的处理方法是浸渍,例如通过用本发明的制剂喷洒所述支持物,随后干燥 (例如在空气中干燥),或将该支持物浸没于本发明的制剂中,随后干燥 (例如在空气中干燥)。其他适当的浸渍方法是借助移液管进行浸渍。特别适当的另一个合适且优选的处理方法是用本发明的制剂涂布 (print) 所述支持物。

[0082] 为了用所述制剂涂布该支持物,优选使用既定的施用方法或涂布设备用于连续运行。适当的涂布方法和相应的设备例如从制图业 (直接和间接的涂布方法) 和造纸业 (涂布和浸渍方法) 中已知。其他已知的设备和方法是刮刀涂布印刷机 (blade-coating press)、膜压机 (film press)、施胶压榨法 (size press)、帘式涂布法 (curtain coating process)

以及其他设备和方法。

[0083] 特别优选的是凹版印刷方法 (gravure process), 其中本发明的制剂从旋转的有刻纹的圆筒直接施用于所述支持物。

[0084] 在本发明的制剂的情况下, 意外地发现控制支持物的润湿是可能的, 尤其是当该支持物是基于纤维素的——即当其是纸张——时。以该方式, 可能将所述O/W制剂涂布在这类支持物的一面上, 同时避免所述O/W制剂扩散透过所述支持物。换言之, 未被涂布的一面保持无涂布的状态并可以涂布上例如安全信息, 和/或使用说明, 和/或公司标志。

[0085] 用制剂对支持物的润湿可通过对非离子乙氧基化乳化剂的选择或通过加入经选的润湿剂进行控制, 所述润湿剂尤其影响所述制剂的表面张力。

[0086] 适用于此目的的润湿剂是低分子量的非离子乙氧基化醇 (例如, 购自Clariant的Genapol 800和Genapol T200)、烷氧基化聚硅氧烷 (例如购自Evonik的Breakthru S240)、烷基聚葡萄糖苷 (例如购自Cognis的Agnique PG 8105) 或阴离子表面活性剂 (例如购自Cytec的Aerosol OT (二辛基磺基琥珀酸盐, 钠盐))。

[0087] 一般来说, 在O/W制剂中, 所需高浓度的燃烧盐导致物理不稳定性和快速增稠和油相分离, 意味着O/W制剂通常不适用于本发明所需的目的。

[0088] 令人惊讶的是, 通过提供本发明的O/W制剂, 现已发现, 该制剂——尽管其具有高燃烧盐含量——具有充足的物理稳定性。本发明的O/W制剂以油相在水相中的细分散和稳定分散著称。因此, 该制剂对凝聚和增稠是充分稳定的。因此, 本发明的制剂也可被用于工业涂布目的。

[0089] 优选使用本发明的细分散的O/W制剂, 该制剂的颗粒尺寸 $D_{v50} < 10\mu\text{m}$, 更优选颗粒尺寸 $D_{v50} < 5\mu\text{m}$, 特别优选颗粒尺寸 $D_{v50} < 2\mu\text{m}$ 。

[0090] 此处, 颗粒尺寸 D_{v50} 相当于所述颗粒体积分布的中位数, 使用激光衍射仪例如购自Malvern的MasterSizer 2000测定的。

[0091] 本发明的O/W制剂的另一个有利特征在于, 与高分子量聚合物增稠剂相比, 在干燥过程中, 在有刻纹的圆柱上的制剂残留物可被容易地用水或常用水性清洁产品去除。

[0092] 现已发现, 当使用传统的凹版印刷方法和下文定义的优选的纸质支持物时, 在20℃时, 本发明的O/W制剂的Bingham粘度至少为20mPa·s是有利的。

[0093] Bingham粘度的测定基于在不断升高的剪切率下测定剪切力。将所得剪应力数值 [Pa] 相对于剪切率 [s^{-1}] 作图。较高剪切率下的Bingham粘度作为回归线的斜率得出。

[0094] 如DIN EN ISO 321具体指明的, 在20℃的温度下, 使用标准化的圆筒式测定系统的旋转粘度计 (也被称为双间隙系统) 测量粘度, 该粘度计的剪切率可用确定的方式调节, 所述粘度计为例如购自Haake、Bohlin、Mettler、Contraves及其他粘度计。粘度计应当保证可以在0.1–1200 s^{-1} 的剪切率范围进行测量。

[0095] 依据本发明, 适用的支持物尤其是固体易燃材料例如纤维素材料、织物材料、塑料材料等。基于纤维素的支持物是, 例如, 纸、纸板、木材、木材碎屑、木材碎片或锯末、米糠、玉米穗轴 (优选不具有玉米粒)、核桃壳和花生壳。薄的颗粒板也适合作为支持物。适当的基于纤维素的支持物在例如德国专利申请DE 4322376A1中描述, 其公开内容以引用的方式纳入本文。

[0096] 纺织材料制成的支持物是, 例如, 合成的聚酯或尼龙纤维或天然纤维例如棉、黏胶

(viscose)、亚麻-黏胶混合物、或合成的和天然的纤维的混合物例如纤维素-聚酯(合成纸)或包含棉-聚酯。其他实例是羊毛毡呢(wool feltine)和聚酯纤维缎(Trevira satin)。

[0097] 用聚合物材料制成的支持物是,例如,聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺和聚对苯二酸酯。

[0098] 在本发明的范围内,特别优选使用基于纤维素的支持物,特别是纸质支持物。

[0099] 原则上,对于此处使用的纸质支持物没有特别的限制,只要其通常适用于吸收至少一种所讨论的杀虫活性物质,并且在点燃并熄灭所述纸质支持物后,释放所述至少一种杀虫活性物质并基本不分解所述杀虫活性物质。

[0100] 但是,已表明,特别适用于本发明目的的纸质支持物的纸重量优选为25-300g/m²,特别是25-270g/m²,特别优选25-250g/m²,极特别优选25-230g/m²,非常特别优选25-215g/m²,尤其是25-200g/m²。

[0101] 此外,所述纸质支持物的厚度优选为0.05-0.50mm,特别优选0.07-0.40mm,极特别优选0.08-0.35mm,还极特别优选0.08-0.25mm,尤其是0.08-0.20mm。

[0102] 类似地,适当的支持物和处理所述支持物的方法也记载于公开的说明书W02007/131679A2中。

[0103] 本发明另一主题涉及本发明的水包油制剂用于处理支持物的用途。“处理”优选地通过涂布该支持物进行。更优选地,涂布该支持物通过凹版印刷方法进行,优选通过“一步”涂布方法进行。

[0104] 本发明另一主题涉及经本发明的水包油制剂处理的支持物。

[0105] 优选地,支持物(尤其是纸质支持物)上的所述(O/W)制剂的施用重量为5-30ml/m²,特别优选12-22ml/m²,非常特别优选15-20ml/m²。

[0106] 依据本发明,支持物(尤其是纸质支持物)上的杀虫活性物质的含量,优选为0.05-5.0重量%,更优选0.1-2.5重量%,特别优选0.2-1.5重量%。

[0107] 优选地,经处理的支持物(尤其是纸质支持物)的燃烧盐含量的范围是0.1-6重量%,特别优选1-5重量%并且非常特别优选1.5-3重量%。

[0108] 通常,本发明的支持物(尤其是纸质支持物)优选包含0.02-2.0重量%,更优选0.1-1.5重量%,特别优选0.1-1.0重量%的至少一种以上所述的聚乙烯醇。

[0109] 通常,本发明的支持物(尤其是纸质支持物)优选包含0.02-2.0重量%,更优选0.1-1.5重量%,特别优选0.1-1.0重量%的至少一种以上所述的非离子乙氧基化乳化剂。优选地,经处理的支持物包含对闷烧性终产品的在闷烧前后的气味具有积极效果的芳香剂。

[0110] 优选地,经处理的支持物(尤其是纸质支持物)的芳香剂含量的范围在0.1-10重量%,特别优选0.5-5重量%并且非常特别优选1.0-3重量%。其余的重量百分数,总计不超过100%,涉及支持物(优选纸质支持物)本身。

[0111] 本发明的另一主题涉及制备本发明的水包油制剂的方法,包括以下步骤:

[0112] 1) 将至少一种聚乙烯醇分散至水中(优选不高于室温;25℃),并通过升高温度将其溶解(优选至70℃并搅拌),

[0113] 和/或

[0114] 将至少一种非离子乙氧基化乳化剂(优选以液体形式)分散于水中,

[0115] 2) 将燃烧盐溶于水(优选在升高的温度下;>50℃),和

[0116] 3) 将步骤1)的聚乙烯醇溶液和/或乳化剂溶液与步骤2)的燃烧盐溶液混合(优选存在所述聚乙烯醇溶液和所述乳化剂溶液),

[0117] 4) 在至少一种非水溶剂中溶解至少一种杀虫活性物质,

[0118] 5) 用步骤4)的非水溶液将步骤3)的溶液乳化。

[0119] 如果任选地其他水溶性制剂组分(例如,阳离子或阴离子着色剂,其他添加剂)变为O/W制剂的组分,那么优选它们优选与所述燃烧盐一起在步骤2)中加入至水中并溶解。

[0120] 如果任选地其他不溶于水的液体制剂组分(例如,芳香剂,其他添加剂)变为O/W制剂的组分,那么它们优选在步骤4)中混合到非水溶剂中。

[0121] 步骤5)中的混合以得到本发明的O/W制剂,优选通过经剧烈搅拌,、优选经常规乳化方法(即,用转子/定子分散机)的匀质化作用进行。

[0122] 本发明的另一主题涉及闷烧性杀虫产品,其包括以上所述的支持物及以上所述的本发明的水包油制剂的组分,其中所述非水溶剂可在制备过程中从所述支持物蒸发(例如在制备后的干燥步骤中或其后的时间)。

[0123] 本发明的另一主题是一种制备闷烧性杀虫产品的方法,其特征在于用本发明的水包油制剂处理支持物。优选地,所述制备通过用本发明的水包油制剂涂布所述支持物进行。更优选地,所述支持物的涂布通过凹版印刷方法进行,优选通过“一步”涂布方法进行。

实施例:

[0124] 实施例1:本发明的制剂的制备的描述

[0125] 根据以上具体指明的制备方案(见23页),用四氟苯菊酯制备以下本发明的制剂1和2。

[0126]

制剂	制剂 1
制剂组分	重量%
BenjoIFF Lav 870	10
四氟苯菊酯	3.3
Genapol T800	2
Rhodorsil 426R	0.1
Genagen 4296*	5
Mowiol 3-85*	4
硝酸钾	12.5
Genapol T200	1.5
Ceracyl Magenta (三氨基三苯甲烷)	0.3
苯甲地那铵	0.06
水	61.24
总计	100

[0127] 表1:基于本发明的O/W制剂1计,该制剂组分重量百分比的详细说明。

[0128] 对于制剂1的制备,将苦味剂苯甲地那铵、止泡剂Rhodorsil 426R (Rhodia) 及乳化剂T800 (均购自Clariant) 加入至含有溶解的聚乙烯醇 (Mowiol 3-85, Kuraray Specialties Europe) 和燃烧盐 (KNO₃) 的水相中。随后将该溶液与预备的水性品红溶液 (Ceracyl Magenta, DixonChew, 在70℃溶于水性Genapol T200溶液) 混合。

[0129] 将预备的四氟苯菊酯、芳香油BenjoIFF Lav 870 (IFF BV) 和溶剂Genagen 4296 (Clariant) 的混合物加入至所述水相。随后使用分散机 (Ultraturrax T25digital, IKA) 进行乳化。

[0130] 制剂2的制备 (基于菜籽油甲酯 (Synative ES ME SU, Cognis) 代替Genagen 4296) 利用与制剂1的制备相同的方式进行。

[0131]

制剂	制剂 2
制剂组分	重量%
BenjoIFF Lav 870	10
四氟苯菊酯	3.3

[0132]

Genapol T800	2
Rhodorsil 426R	0.2
Synative ES ME SU	15
Mowiol 3-85*	2
硝酸钾	12.5
Ceravon Fast Rhodamine B	1
苯甲地那铵	0.06
水	53.94
总计	100

[0133] 表2:基于本发明的O/W制剂2计,该制剂组分重量百分比的详细说明。

[0134] 出于对比的目的,也如23页所述的制备方案具体指明的,用四氟苯菊酯制备以下非本发明的制剂C (F1 C):

[0135]

制剂	F1 C
制剂组分	重量%
四氟苯菊酯, 工业级	3.30
OM 2044 (芳香剂, IFF Inc.)	9.60
Solvesso 100	12.50
吐温 80	7.65
硝酸钾	12.50
水	54.45
总计	100.00

[0136] 表3:基于非本发明的O/W制剂C (F1 C) 计,该制剂组分重量百分比的详细说明。

[0137] 为表征两种制剂,确定了颗粒尺寸、比电导率和粘度。

[0138] 颗粒尺寸分布借助于Mastersizer 2000 (Malvern) 进行确定,比电导率借助于购自Knick的实验室设备 (**Portamess®**911Cond结合电导率传感器SE 204) 确定。经均质化的制剂的Bingham粘度使用购自Haake的粘度计 (Haake RS-150, Sensor Z20 Din Ti) 在20 °C下测定。

[0139] 表3的结果表明,本发明的制剂FL 1和FL 2皆为细分散的O/W乳液:

[0140]	制剂	F1 1	F1 2	F1 C
	颗粒尺寸 D_{V50} (μm)	0.4	0.8	-
	Bingham 粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	27	22	12
	比电导率	> 40 mS/cm	> 40 mS/cm	> 40 mS/cm
	乳液类型	O/W	O/W	O/W

[0141] 表3:根据实施例1制备的制剂F1 1、F1 2和F1 C的颗粒尺寸、Bingham粘度和比电导率。

[0142] 实施例2:本发明的闷烧性杀虫产品的制备的描述

[0143] 为制备杀虫纸张,利用凹版印刷方法将实施例1中描述的活性物质制剂(F1 1、F1 2及作为对照的F1 C)按确定的施用重量均匀地施用到所述支持物的整个表面。所用的支持物是胶版纸Tauro Offset 90gm (Robert Horn Group)。用印刷适性仪PhantomQD™ Proofer (HARPER Graphics GmbH)和筛辊306 140 100 20.0C(理论勾体体积约 $31\text{cm}^3/\text{m}^2$ 且雕刻角度为60度,HARPER Graphics GmbH)一步施用所述制剂。将所述制剂以恒定压力和约 $16\text{g}/\text{m}^2$ 的施用重量直接从有刻纹的圆柱转移到纸带。将该涂布的纸带在环境空气中干燥至少1小时,并随后测定涂布质量(通过目视评估该纸张上墨迹的均一性)和闷烧性能。

[0144] 闷烧性能通过将经涂布的纸带沿纵长折叠,将其一端点燃,吹灭所形成的火焰并将其置于耐火支持物上,使其可完全闷烧来进行检查。将所述纸带闷烧或碳化的程度认为是所述经涂布的纸带的闷烧性能的量度。

[0145]

闷烧性杀虫产品			
所施用的制剂	F1 1	F1 2	F1 C
施用重量 (g/m^2)	16	16	16
涂布质量	均一	均一	不均一
闷烧性能	完全	完全	不完全

[0146] 表4:依据实施例2制备的闷烧性杀虫产品的涂布质量及闷烧性能。

[0147] 图1示出了使用制剂1依据实施例2制备的闷烧性杀虫产品的涂布质量(左侧为未涂布的反面;右侧为经涂布的一面)。本发明的O/W制剂不扩散通过该支持物。如图2所示,对于如图2所示且依据实施例2制备的闷烧性杀虫产品,使用制剂2的情况(左侧为未涂布的反面;右侧为经涂布的一面)。

[0148] 对于如图3所示且依据实施例1(F1 C)制备的(非本发明的)闷烧性杀虫产品,使用制剂F1 C(左侧为未涂布的反面;右侧为经涂布的一面)。该制剂至少部分扩散通过支持物。

[0149] 实施例3:本发明的不含芳香剂的制剂的制备的描述

[0150] 与实施例1类似,按以上具体指明的制备方案(见23页)用四氟苯菊酯而不使用芳

香剂制备以下的本发明的制剂3 (F1 3)。

[0151]

制剂	F1 3
制剂组分	重量%
四氟苯菊酯	3.1
Genapol T800	2.0
Genagen 4296*	25.0
Mowiol 3-85*	2.0
硝酸钾	12.5
Genapol T200	1.0
Ceravon Fast Rhodamine B	0.3
水	54.1
总计	100.00

[0152] 表5:基于不含芳香剂的制剂3 (F1 3) 计,该制剂组分重量百分比的详细说明。

[0153] 按与实施例2的描述类似的方法将制剂3用于制备杀虫纸张。使用印刷适性仪 PhantomQD™ Proofer (HARPER Graphics GmbH) 和筛辊306 140 100 20.0C (理论匀体体积约 31cm³/m²且雕刻角度60度,HARPER Graphics GmbH) 将所述制剂一步施用于胶版纸Tauro Offset 90gm (Robert Horn Group) 上。将比电导率>0.1mS/cm的所述O/W制剂以恒定压力和约8g/m²的有效施用重量,通过胶版滚筒从有刻纹的圆柱转移至纸带。所述纸张随后在环境空气中干燥后,得到均一涂布的杀虫纸张。该杀虫纸张完全闷烧。

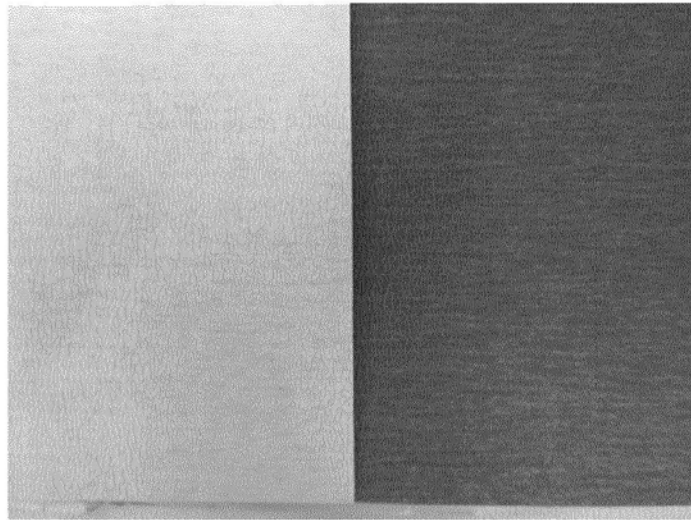


图1

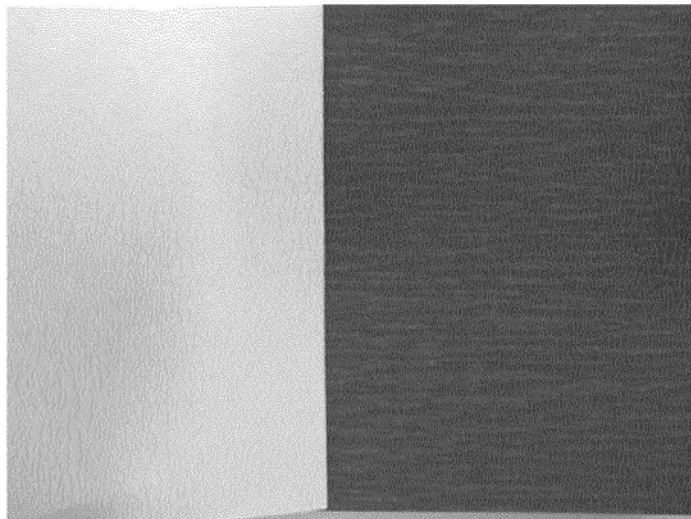


图2

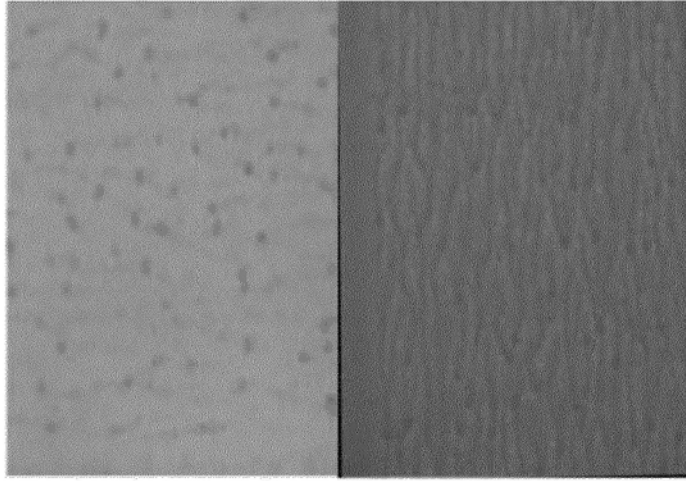


图3