

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510108921.0

[51] Int. Cl.

A01N 43/08 (2006.01)

A01N 43/12 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315380C

[22] 申请日 2001.3.29

[21] 申请号 200510108921.0

分案原申请号 01807922.9

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 11 [33] DE [31] 10017881.2

[73] 专利权人 拜尔农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

[72] 发明人 R·菲舍尔 C·埃尔德伦

T·布雷特施奈德

[56] 参考文献

EP05281561A1 1993.2.24

WO9847368A1 1998.10.29

审查员 毕雯倩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅

权利要求书 1 页 说明书 19 页

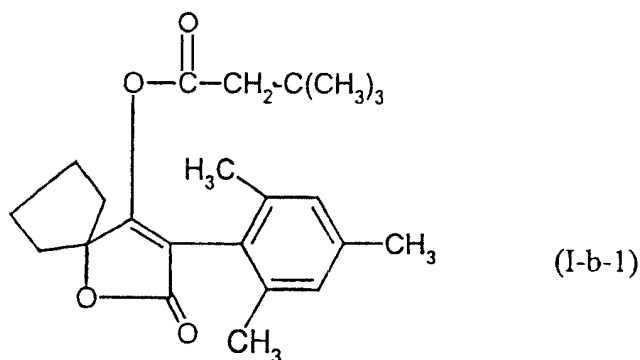
[54] 发明名称

具有杀虫和杀螨活性的活性化合物组合物

[57] 摘要

本发明涉及新的活性物质组合物，其中含有特定的环酮烯醇以及说明书中涉及的活性物质(1) - (6)。本发明的活性物质组合物的特点是具有良好的杀虫和杀螨性质。

1. 用于防治有害生物的组合物, 包含式 (I-b-1) 化合物



和吡丙醚的混合物, 其中式 (I-b-1) 化合物与吡丙醚的混合比为 10: 1 至 1: 10, 其中的混合比以重量比计。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中式 (I-b-1) 化合物与吡丙醚的混合比为 5: 1 至 1: 5。

3. 权利要求 1 或 2 所述混合物用于防治有害生物的用途。

4. 防治有害生物的方法, 其特征在于将权利要求 1 或 2 所述混合物作用于有害生物和/或它们的栖息地。

5. 杀虫和杀螨组合物的制备方法, 其特征在于将权利要求 1 或 2 所述混合物与填充剂和/或表面活性剂混合。

具有杀虫和杀螨活性的活性化合物组合物

本申请为一项发明专利申请的分案申请，其母案的申请日为 2001 年 3 月 29 日、申请号为 01807922.9 (PCT/EP10/03602)、发明名称为“具有杀虫和杀螨活性的活性化合物组合物”。

技术领域

本发明涉及新的活性化合物组合物，其一方面含有已知的环酮烯醇以及另一方面含有其它已知杀虫活性化合物，该组合物特别适于防治有害生物如昆虫和害螨。

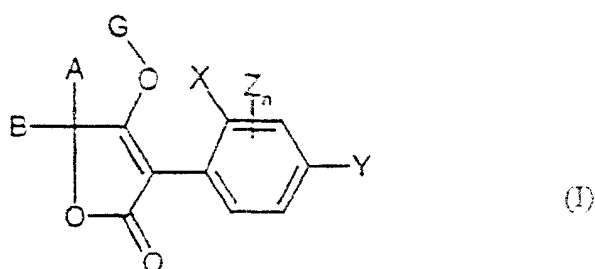
背景技术

已知某些环酮烯醇具有杀虫和杀螨活性 (EP-A-528 156)。W095/01971, EP-A-647637, W096/16061, W096/20196, W096/25395, W096/35664, W097/02243, W097/01535, W097/36868, W097/43275, W098/05638, W098/06721, W099/16748, W099/43649, W099/48869 和 W099/55673 中还公开了另一些具有杀虫和杀螨活性的酮烯醇。虽然上述化合物具有很好的活性；但在低施用量条件下往往效果不令人满意。

另外，已知大量杂环化合物，有机锡化合物，苯甲酰脲和拟除虫菊酯化合物具有杀虫和杀螨活性 (参见 W0 93-22 297, W0 93-10 083, DE-A 2 641 343, EP-A-347 488, EP-A-210 487, US-A 3 264 177 和 EP-A-234 045)。然而，上述物质的杀虫杀螨活性并不总是令人满意。

发明内容

现已发现式 (I) 化合物



其中

X 代表 C_1-C_6 -烷基, 卤素, C_1-C_6 -烷氧基或 C_1-C_3 -卤代烷基,

Y 代表氢, C_1-C_6 -烷基, 卤素, C_1-C_6 -烷氧基或 C_1-C_3 -卤代烷基,

Z 代表 C_1-C_6 -烷基, 卤素或 C_1-C_6 -烷氧基,

n 代表 0-3,

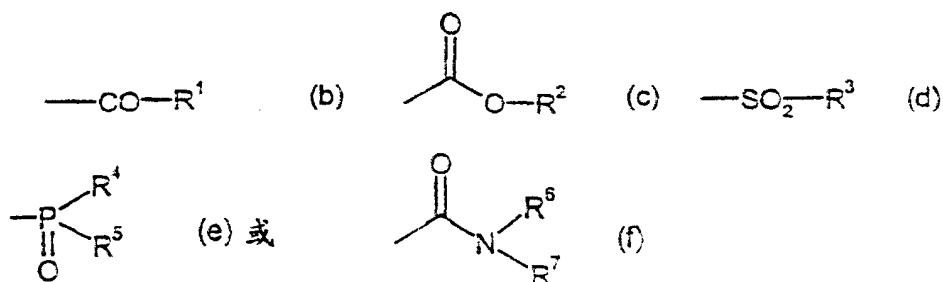
A 代表氢或各自可任意选择地被卤素取代的直链或支链 C_1-C_{12} -烷基, C_3-C_8 -链烯基, C_3-C_8 -炔基, C_1-C_{10} -烷氧基- C_2-C_8 -烷基, C_1-C_8 -聚烷氧基(Polyalkoxy)- C_2-C_8 -烷基, C_1-C_{10} -烷硫基- C_2-C_8 -烷基或具有 3-8 个环原子的环烷基, 该环烷基可被氧和/或硫间断以及代表各自可任意选择地被卤素-, C_1-C_6 -烷基-, C_1-C_6 -卤代烷基-, C_1-C_6 -烷氧基-, C_1-C_6 -卤代烷氧基-或硝基-取代的苯基或苯基- C_1-C_6 -烷基,

B 代表氢, C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基- C_2-C_4 -烷基

或其中

A 和 B 与它们连接的碳原子一起形成饱和或不饱和的 3-至 8-元环, 该环可任意选择地被氧和/或硫间断并可任意选择地被卤素, C_1-C_6 -烷基, C_1-C_6 -烷氧基, C_1-C_4 -卤代烷基, C_1-C_4 -卤代烷氧基, C_1-C_4 -烷硫基或可任意选择取代的苯基取代或可任意选择地苯并稠合,

G 代表氢(a)或代表基团



其中

R^1 代表各自可任意选择地被卤素取代的 C_1-C_{20} -烷基, C_2-C_{20} -链烯基, C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基, C_1-C_8 -烷硫基- C_2-C_8 -烷基, C_1-C_8 -聚烷氧基- C_2-C_8 -烷基或可被氧和/或硫原子间断的具有 3-8 个环原子的环烷基,

代表可任意选择地被卤素-, 硝基-, C_1-C_6 -烷基-, C_1-C_6 -烷氧基

-, C_1-C_6 -卤代烷基-或 C_1-C_6 -卤代烷氧基-取代的苯基,

代表可任意选择地被卤素-, C_1-C_6 -烷基-, C_1-C_6 -烷氧基-, C_1-C_6 -卤代烷基-或 C_1-C_6 -卤代烷氧基-取代的苯基- C_1-C_6 -烷基,

代表各自可任意选择地被卤素-和/或 C_1-C_6 -烷基-取代的吡啶基, 嘧啶基, 噻唑基或吡唑基,

代表可任意选择地被卤素-和/或 C_1-C_6 -烷基-取代的苯氧基- C_1-C_6 -烷基,

R^2 代表各自可任意选择地被卤素-取代的 C_1-C_{10} -烷基, C_1-C_{10} -链烯基, C_1-C_8 -烷氧基- C_2-C_8 -烷基或 C_1-C_8 -聚烷氧基- C_2-C_8 -烷基,

代表各自可任意选择地被卤素-, 硝基-, C_1-C_6 -烷基-或 C_1-C_6 -烷氧基-, C_1-C_6 -卤代烷基-取代的苯基或苄基,

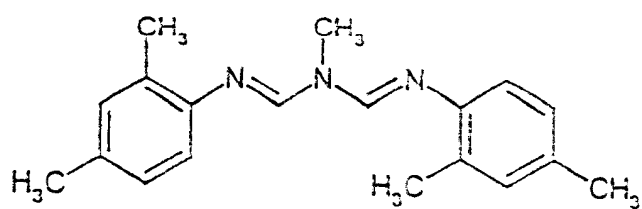
R^3 代表可任意选择地被卤素-取代的 C_1-C_8 -烷基, 代表各自可任意选择地被 C_1-C_4 -烷基-, 卤素-, C_1-C_4 -卤代烷基-, C_1-C_4 -烷氧基-, C_1-C_4 -卤代烷氧基-, 硝基-或氰基-取代的苯基或苄基,

R^4 和 R^5 各自独立地代表各自可任意选择地被卤素-取代的 C_1-C_8 -烷基, C_1-C_8 -烷氧基, C_1-C_8 -烷基氨基, 二- (C_1-C_8) -烷基氨基, C_1-C_8 -烷硫基, C_2-C_8 -烯硫基, C_2-C_8 -炔硫基或 C_3-C_7 -环烷硫基, 代表各自可任意选择地被卤素-, 硝基-, 氰基-, C_1-C_4 -烷氧基-, C_1-C_4 -卤代烷氧基-, C_1-C_4 -烷硫基-, C_1-C_4 -卤代烷硫基-, C_1-C_4 -烷基-或 C_1-C_4 -卤代烷基-取代的苯基, 苯氧基或苯硫基,

R^6 和 R^7 各自独立地代表各自可任意选择地被卤素-取代的 C_1-C_{10} -烷基, C_1-C_{10} -烷氧基, C_3-C_8 -链烯基或 C_1-C_8 -烷氧基- C_1-C_8 -烷基, 代表可任意选择地被卤素-, C_1-C_6 -卤代烷基-, C_1-C_6 -烷基-或 C_1-C_6 -烷氧基-取代的苯基, 代表可任意选择地被卤素-, C_1-C_6 -烷基-, C_1-C_6 -卤代烷基-或 C_1-C_6 -烷氧基-取代的苄基或一起代表 5-至 6-元环, 该环可任意选择地被氧或硫间断并可任意选择地被 C_1-C_6 -烷基取代,

和下列化合物具有非常好的杀虫和杀螨活性

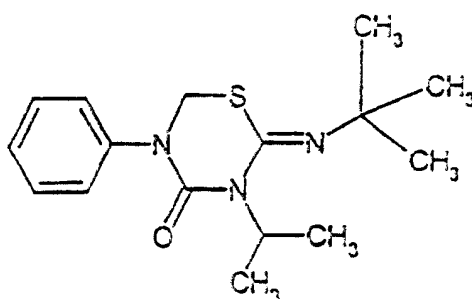
1. 双甲脒



公开在 DE-A-2 061 132 中

和/或

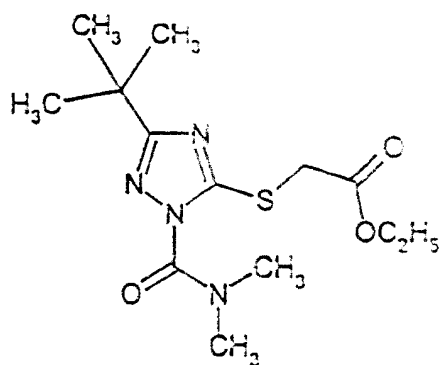
2. 噻嗪酮



公开在 DE-A-2 824 126 中

和/或

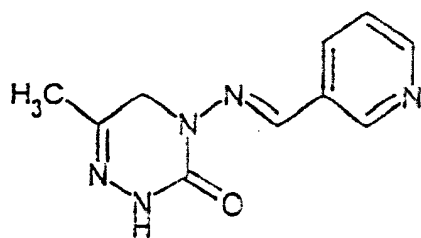
3. 唑蚜威



公开在 EP-A-213 718 中

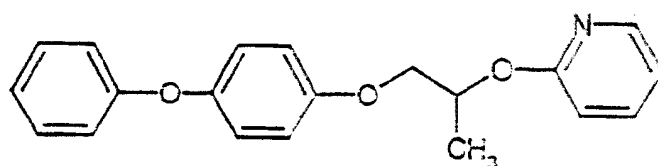
和/或

4. 吡蚜酮



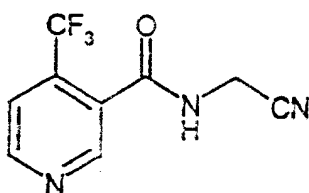
公开在 EP-A-314 615 中和/或

5. 吡丙醚



公开在 EP-A-128 648 中和/或

6. IKI220



公开在 BCPC Conf.-Pests Dis. (2000), (Vol.1), 59-65 中。

令人惊奇的是,本发明活性化合物组合物的杀虫和杀螨活性显著高于单个活性化合物的活性总和。即存在事先没有预料到的实际的增效活性,而不仅仅是加和作用。

具体实施方式

本发明活性化合物组合物中,除了至少一种式(I)活性化合物外,还包括化合物 1-6 中的至少一种活性化合物。

优选包括下列式(I)化合物的活性化合物组合物

其中

X 代表 C₁-C₄-烷基, 卤素, C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₂-卤代烷基,

Y 代表氢, C₁-C₄-烷基, 卤素, C₁-C₄-烷氧基或 C₁-C₂-卤代烷基,

Z 代表 C₁-C₄-烷基, 卤素或 C₁-C₄-烷氧基,

n 代表 0 或 1,

A 和 B 与它们连接的碳原子一起形成饱和的, 可任意选择地被 C₁-C₄-烷基-或 C₁-C₄-烷氧基-取代的 5-至 6-元环,

G 代表氢(a)或代表基团



其中

R¹ 代表各自可任意选择地被卤素取代的 C₁-C₁₆-烷基, C₂-C₁₆-链烯基, C₁-C₆-烷氧基-C₂-C₆-烷基或可被 1 至 2 个氧和/或硫原子间断的具有 3-7 个环原子的环烷基,

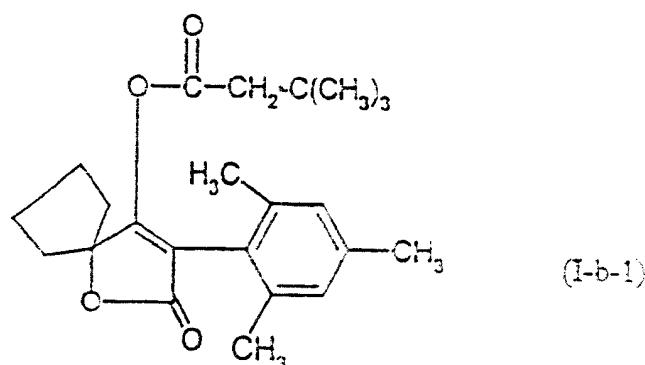
代表可任意选择地被卤素-, 硝基-, C₁-C₄-烷基-, C₁-C₄-烷氧基-, C₁-C₃-卤代烷基-, C₁-C₃-卤代烷氧基-取代的苯基,

R² 代表各自可任意选择地被卤素取代的 C₁-C₁₆-烷基, C₂-C₁₆-链烯基或 C₁-C₆-烷氧基-C₂-C₆-烷基,

代表各自可任意选择地被卤素-, 硝基-, C₁-C₄-烷基-, C₁-C₄-烷氧基-或 C₁-C₄-卤代烷基-取代的苯基或苄基,

以及化合物 1-6 中的至少一种活性化合物。

特别优选包括式 (I-b-1) 的二氢吡喃酮衍生物



以及化合物 1-6 中的至少一种活性化合物的活性化合物组合物。

此外, 活性化合物组合物中还可以包括其它杀菌, 杀螨或杀虫活性的混合成分。

如果本发明活性化合物组合物中活性化合物以特定重量比存在时, 增效作用特别显著。然而, 在本发明活性化合物组合物中活性化合物重量比可在较宽的范围内变化。通常, 本发明组合物中式(I)活性化合物与共组分的优选和特别优选的混合比例如下表中所示:

* 混合比以重量比计。混合比表示式(I)活性化合物: 共组分

共组分	优选的混合比	特别优选的混合比
双甲脒	5:1 至 1:20	1:1 至 1:10
噻嗪酮	10:1 至 1:10	5:1 至 1:5
吡蚜酮	10:1 至 1:10	5:1 至 1:5
吡丙醚	10:1 至 1:10	5:1 至 1:5
唑蚜威	10:1 至 1:10	5:1 至 1:5
IKI220	10:1 至 1:10	5:1 至 1:5

本发明活性化合物组合物适于防治有害生物, 优选节肢动物和线虫, 特别是在农业、动物保健、林业、储藏产品和材料的保护以及卫生领域中发生的昆虫和螨类。它们对普通敏感和抗性种类以及对所有或单个发育阶段都具有活性。上述有害生物包括:

等足目, 例如, 潮虫 (*Oniscus asellus*)、平甲虫、鼠妇,

倍足目, 例如, 具斑马陆。

唇足目, 例如, 食果地蜈蚣、蚰蜒属。

综合目, 例如, 庭园么蚰。

缨尾目, 例如, 台湾衣鱼。

弹尾目, 例如, 武装棘跳虫。

直翅目, 例如, 家蟋蟀、螞蛄属、非洲飞蝗、黑蝗属、沙漠蝗。

蜚蠊目, 例如, 东方蜚蠊、美洲大蠊、马得拉蜚蠊、德国小蠊。

革翅目, 例如, 欧洲球蠹。

等翅目, 例如, 散白蚁属。

虱目, 例如, 体虱、血虱属、颈虱属、嚼虱属、畜虱属。

缨翅目, 例如, 温室条蓟马、烟蓟马、棕榈蓟马、苜蓿蓟马。

异翅亚目, 例如, 扁盾蝽属、棉红蝽 (*Dysdercus intermedius*)、

方背皮蝽、温带臭虫、长红猎蝽、椎猎蝽属。

同翅目,例如,甘蓝粉虱、甘薯粉虱、温室白粉虱、棉蚜、甘蓝蚜、茶隐瘤蚜、豆卫矛蚜、苹果蚜、苹果绵蚜、桃大尾蚜、葡萄根瘤蚜、瘿绵蚜属、麦长管蚜、瘤蚜属、忽布疣蚜、禾谷缢管蚜、绿小叶蝉属、秧叶蝉(*Euscelis bilobatus*)、黑尾叶蝉、欧果坚球蚧、榄珠蜡蚧、灰飞虱、褐飞虱、红肾圆盾蚧、常春藤圆盾蚧、粉蚧属、木虱属。

鳞翅目,例如,棉红铃虫、松粉蝶尺蛾、果园秋尺蛾、潜叶细蛾(*lithocolletis blancardella*)、苹果巢蛾、小菜蛾、黄褐天幕毛虫、黄毒蛾、毒蛾属、棉潜蛾(*Bucculatrix thurberiella*)、柑橘潜叶蛾、地夜蛾属、切夜蛾属、脏切夜蛾、埃及钻夜蛾、实夜蛾属、甘蓝夜蛾、小眼夜蛾、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、蜡螟、幕谷蛾、袋谷蛾、褐织蛾、黄尾卷叶蛾、烟卷蛾(*Capua reticulana*)、云杉色卷蛾、葡萄果蠹蛾、茶长卷蛾、栎绿卷蛾、*Cnaphalocerus* 属、水稻负泥虫。

鞘翅目,例如,家具窃蠹、谷蠹、豆象(*Bruchidius obtectus*)、菜豆象、北美家天牛、蓝毛臀萤叶甲、马铃薯叶甲、辣根糠叶甲、条叶甲属、油菜金头跳甲、墨西哥豆瓢虫、隐食甲属、锯谷盗、花象属、米象属、葡萄黑耳喙象、香蕉根颈象、种子象、紫苜蓿叶象、皮蠹属、斑皮蠹属、圆皮蠹属、毛皮蠹属、粉蠹属、油菜花露尾甲、蛛甲属、黄蛛甲、麦蛛甲、拟谷盗属、黄粉甲、叩甲属、宽胸叩甲属、五月鳃金龟、马铃薯鳃金龟、褐新西兰肋翅鳃角金龟、稻水象。

膜翅目,例如,松叶蜂属、实叶蜂属、毛蚁属、小家蚁、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、厕蝇属、红头丽蝇、绿蝇属、金蝇属、疽蝇属、胃蝇属、虱蝇属、螫蝇属、狂蝇属、皮蝇属、虻属、塘螂属(*Tannia spp.*)、花园毛蚊、瑞典麦杆蝇、草种蝇属、菠菜泉蝇、地中海实蝇、油橄榄果实蝇、沼泽大蚊、种蝇属、斑潜蝇属。

蚤目,例如,印鼠客蚤、角叶蚤属。

蛛形纲,例如,蝎(*Scorpio maurus*)、红斑蛛、粗脚粉螨、锐缘婢属、纯缘婢属、鸡皮刺螨、兔瘰螨、柑橘皱叶刺瘰螨、牛婢属、扇头婢属、花婢属、璃眼婢属、硬婢属、瘡螨属、痒螨属、疥螨属、跗线螨属、苜蓿苔螨、全爪螨属、叶螨属、半跗线螨属、短须螨属。

植物寄生线虫包括,例如短体线虫属、相似穿孔线虫、起绒草茎线虫、半穿刺线虫、异皮属、球异皮属、根结属、滑刃线虫属、长针线虫属、剑线虫属、毛刺属、伞滑刃线虫属。

本发明活性化合物组合物可被转化成为常规制剂如液剂,乳剂,可湿性粉剂,悬浮剂,粉剂,细粉剂,糊剂,可溶性粉剂,颗粒剂,浓悬浮乳剂,用活性化合物浸渍的天然和合成材料,以及聚合物包封的微胶囊剂。

这些制剂是以已知方法制备的,例如通过将活性化合物与填充剂,即液体溶剂和/或固体载体混合而生产,制剂中可任意选择地使用表面活性剂,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,例如,也可使用有机溶剂作为助溶剂。适合的液体溶剂主要有: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(Chlorethylene)或二氯甲烷,脂肪烃类,如环己烷或链烷烃,例如矿物油馏份,矿物油和植物油,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。

适合的固体载体有:

例如,铵盐和天然矿物粉末,所述矿物如高岭土,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,以及无机和有机粉末的合成颗粒,以及有机材料的颗粒如锯末,坚果壳,玉米穗茎和烟草茎;适合的乳化剂和/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:例如亚硫酸化木素废液和甲基纤维素。

在制剂中还可使用粘着剂如羧甲基纤维素和粉末、颗粒或胶乳状的天然和合成聚合物,如阿拉伯树脂,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。其它添加剂可以是矿物油和植物油。

可以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,和痕量营养物如铁、锰、硼、铜、钴、钼和锌的盐。

制剂中通常含有按重量计0.1-95%,优选0.5-90%的活性化合物。

本发明活性化合物组合物可以市售制剂和由该制剂制备的、与其它活性化合物混合的应用形式存在,其它活性化合物如杀虫剂、引诱剂、消毒剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀真菌剂、植物生长调节剂或除草剂。杀虫剂包括,例如磷酸酯、氨基甲酸酯、羧酸酯、氯代烃类、苯基脲类和由微生物制备的物质等。

还可与其它已知活性化合物如除草剂或与肥料和植物生长调节剂混合。

当用作杀虫剂时,本发明活性化合物组合物还可以其市售制剂和由上述制剂制备的、与增效剂混合的应用形式存在。增效剂是能够提高活性化合物活性,但加入的增效剂本身不是必须具有活性的化合物。

由市售制剂制备的应用形式中活性化合物的含量可在很宽的范围内变化。应用形式中活性化合物的浓度为0.0000001至95%重量,优选0.0001至1%重量的活性化合物。

本发明化合物以适合于应用形式的常规方法施用。

当用于防治卫生害虫和储藏物品中的害虫时,活性化合物组合物具有优异的木材和粘土残留活性以及对石灰化底物上的碱具有很好的稳定性。

本发明活性化合物组合物不仅对植物害虫、卫生害虫和储藏物品中的害虫具有活性,而且在兽医领域,对防治动物寄生虫(外寄生虫)也有活性,例如硬蜱、软蜱、兽疥癣螨、虱状蒲螨、蝇(叮咬和吸食)、寄生性蝇幼虫、虱、头虱、羽虱和跳蚤。这些寄生虫包括:

虱目,例如,血虱属、颚虱属、虱属、*Pthirus* spp.、管虱属;

食毛目以及钝角亚目和细角亚目,例如,毛羽虱属、*Menopon* spp.、巨毛虱属、羽虱属、*Werneckiella* spp.、*Lepikentron* spp.、畜虱属、嚼虱属、猫羽虱属;

双翅目以及长角亚目和短角亚目,例如,伊蚊属、按蚊属、库蚊属、蚋属、真蚋属、白蛉属、*Lutzomyia* spp.、库蠅属、斑虻属、瘤

虻属、黄虻属、虻属、麻翅虻属、*Philipomyia* spp.、蜂虱蝇属、家蝇属、齿股蝇属、螫蝇属、角蝇属、莫蝇属、厕蝇属、舌蝇属、丽蝇属、绿蝇属、金蝇属、*Wohlfahrtia* spp.、麻蝇属、狂蝇属、皮蝇属、胃蝇属、虱蝇属、*Lipoptena* spp.、婢蝇属

蚤目,例如,蚤属、栉首蚤属、印鼠客蚤属、角叶蚤属

异翅亚目,例如,臭虫属、推猎蝽属、红腹猎蝽属、全圆蝽属

蜚蠊目,例如,东方蜚蠊、美洲大蠊、德国小蠊、蜚蠊属

蜱螨目以及后气门亚目和中气门亚目,例如,锐缘蜱属、纯缘蜱属、残喙蜱属、硬蜱属、花蜱属、牛蜱属、革蜱属、*Haemophysalis* spp.、璃眼蜱属、扇头蜱属、皮刺螨属、刺利螨属、肺刺螨属、胸孔螨属、瓦螨属

辐螨亚目(前气门亚目)和粉螨目(无气门亚目),例如,蜂跗线螨属、姬螯螨属、禽螯厘螨属、肉螨属、疮螨属、蠕形螨属、恙螨属、托螨属、粉螨属、食酪螨属、嗜木螨属、颈下螨属、翅螨属、瘡螨属、痒螨属、耳螨属、疥螨属、痂螨属、疣螨属、胞螨属、皮膜螨属。

本发明活性化合物组合物也适用于防治侵扰农业家畜的节肢动物,农业家畜如牛、绵羊、山羊、马、猪、驴、骆驼、水牛、兔、鸡、火鸡、鸭、鹅、蜜蜂,其它家养动物,例如狗、猫、笼养鸟、水族馆的鱼,还有所谓的试验动物,例如田鼠、豚鼠、大鼠和小鼠。通过防治上述节肢动物,旨在减少动物死亡和减产(肉、奶、毛、皮、蛋、蜜等)的情况,因此,通过使用本发明的活性化合物组合物可以使畜牧业管理更经济而简便。

应用于兽医领域时,本发明活性化合物组合物可通过已知方法即经肠给药,例如以片剂、胶囊剂、饮剂、灌药剂、颗粒剂、膏剂、大丸剂、喂食方法、栓剂等形式给药;非经肠给药,例如通过注射(肌肉注射、皮下注射、静脉注射、腹膜内注射等),植入法给药;经鼻给药;经皮肤给药,例如以浸泡或药浴、喷雾、泼浇(泼倒和擦用)、洗涤、撒粉方式给药,也可借助于含有活性化合物的成型制品,例如项圈、耳饰物、尾饰物、肢环(带)、笼头、装饰器具等给药。

当应用于家畜,家禽,宠物等时,活性化合物组合物可以使用含1-80%重量的活性化合物的制剂形式(例如粉剂,乳剂,流动剂),直接或100至10,000倍稀释后使用,或用作药浴(*Chemisches Bad*)。

另外,发现本发明活性化合物组合物还对损坏工业材料的昆虫具有很强的杀虫活性。

作为实例并优选列出下述昆虫,但并不限于此:

鞘翅目昆虫,如

北美家天牛、绿虎天牛(*Chlorophorus pilosis*)、家具窃蠹、拟死材窃蠹、类翼窃蠹、*Dendrobium pertinex*、松芽枝窃蠹、松产品窃蠹(*Priobium carpini*)、褐粉蠹、粉蠹(*Lyctus africanus*)、南方粉蠹、栎粉蠹、粉蠹(*Lyctus pubescens*)、胸粉蠹(*Trogoxylon aequale*)、鳞毛粉蠹、材小蠹属、条木小蠹属、咖啡黑长蠹、*Bostrychus capucins*、褐异翅长蠹、棘长蠹属、竹竿粉长蠹

革翅目,例如

蓝黑树蜂、云杉大树蜂、泰加大树蜂、大树蜂(*Urocerus augur*)

白蚁,例如

木白蚁(*Kaloterms flavicollis*)、麻头堆砂白蚁、印巴结构木异白蚁、欧美散白蚁、散白蚁(*Reticulitermes santonensis*)、散白蚁(*Reticulitermes lucifugus*)、达尔文澳白蚁、内华达古白蚁、台湾乳白蚁

缨尾目,例如台湾衣鱼

本发明的工业材料可以理解为表示无生命的(*nicht-lebende*)材料,例如优选聚合物、粘合剂、胶、纸和板、皮革、木材、木制品和油漆。

木材以及木制品是特别需要优选保护使其免受昆虫侵袭的材料。

通过本发明组合物或含有本发明组合物的混合物可以保护的木材和木制品可以理解为表示,例如:

建筑用木材、木梁、铁路轨枕、桥梁组件、船头、木制交通工具、箱子、货架、集装箱、电杆、木镶板、木窗和木门、胶合板、粗纸板、在房屋建筑或建筑细木工行业中常用的细木工或木制品。

活性化合物组合物可直接,或以浓缩形式或常规制剂,如粉剂,颗粒剂,溶液,悬浮剂,乳剂或糊剂方式使用。

上述制剂可以本身已知方法制备,例如通过将活性化合物与至少一种溶剂或稀释剂,乳化剂,分散剂和/或粘合剂或固定剂,抗水剂混

合,以及如需要加入催干剂和UV稳定剂以及如需要加入染料和颜料,和其它加工助剂。

用于保护木材和木制品的杀虫组合物或浓缩物中包含0.0001至95%重量,特别是0.001至60%重量浓度的本发明活性化合物。

组合物或浓缩物的使用量是根据昆虫的种类和个体密度以及介质而确定的。最佳施用量各自可通过应用中的系列试验确定。然而基于需保护的材料,通常使用0.0001至20%重量,优选0.001至10%重量的活性化合物是足够的。

适合的溶剂和/或稀释剂是有机化学溶剂或溶剂混合物和/或低挥发性的油性或油类有机溶剂或溶剂混合物和/或极性有机溶剂或溶剂混合物和/或水,如需要可加入乳化剂和/或湿润剂。

优选使用的有机溶剂是油性或油类溶剂,其蒸发值大于35以及闪点大于30℃,并优选大于45℃。用作上述低挥发度以及不溶于水的油性和油类溶剂物质是适合的矿物油或它们的芳族馏分,或含有矿物油的溶剂混合物,优选石油溶剂,石油和/或烷基苯。

优选使用沸程为170-220℃的矿物油,沸程为170-220℃的石油溶剂,沸程为250-350℃的锭子油,沸程为160-280℃的石油和芳烃,以及松节油等。

在优选实施方案中,使用沸程为180-210℃的液体脂族烃或沸程为180-220℃的芳族和脂族烃的高沸点混合物和/或锭子油和/或一氯代苯,优选 α -一氯代苯。

蒸发值大于35以及闪点大于30℃并优选大于45℃的低挥发度的有机油性或油类溶剂可用高或中挥发度的有机溶剂部分替换,条件是溶剂混合物的蒸发值同样大于35以及闪点大于30℃并优选大于45℃,以及该混合物可溶或可乳化于上述溶剂混合物中。

优选实施方案中,某些有机化学溶剂或溶剂混合物用脂族极性有机化学溶剂或溶剂混合物替代。优选使用含有羟基和/或酯和/或醚基的脂族有机溶剂,例如乙二醇醚,酯等。

本发明使用的有机化学粘合剂是本身已知的合成树脂和/或粘合干性油,它们可用水稀释和/或可溶解或分散或乳化于上述使用的有机化学溶剂中,特别是由下列物质组成或含有下列物质的粘合剂:丙烯酸盐(Acrylatharz)树脂,乙烯基树脂,例如聚乙酸乙烯酯,聚酯类树

脂, 缩聚或聚加成树脂, 聚氨酯树脂, 醇酸树脂或改性的醇酸树脂, 酚醛树脂, 烃类树脂, 如茛/香豆酮树脂, 硅氧烷树脂, 干性植物油和/或干性油和/或基于天然和/或合成树脂的物理干性粘合剂。

用作粘合剂的合成树脂可以乳剂, 分散剂或溶液形式使用。沥青或含沥青物质也可用作粘合剂, 用量至多为10%重量。还可以使用本身已知的染料, 颜料, 防水剂, 气味调节剂和抑制剂或防腐剂等。

根据本发明, 组合物或浓缩物中优选包含作为有机化学粘合剂的至少一种醇酸树脂或改性醇酸树脂和/或干性植物油。本发明优选使用含油量大于45%重量, 优选50-68%重量的醇酸树脂。

上述所有或某些粘合剂可用固定剂(混合物)或增塑剂(混合物)替代。加入这些添加剂的目的是防止活性化合物的蒸发以及结晶或沉淀。它们优选替代0.01至30%的粘合剂(以使用的粘合剂的100%计)。

增塑剂是来自邻苯二甲酸酯类的化学物质, 如邻苯二甲酸二丁酯, 邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸苄基丁基酯, 磷酸酯类如磷酸三丁酯, 己二酸酯, 如二-(2-乙基己基)己二酸酯, 硬脂酸酯, 如硬脂酸丁酯或硬脂酸戊酯, 油酸酯, 如油酸丁酯, 甘油醚或高分子量的乙二醇醚, 甘油酯和对甲苯磺酸酯。

固定剂基于聚乙烯烷基醚, 如聚乙烯基甲基醚或酮, 如二苯甲酮和亚乙基二苯甲酮。

其它适用的溶剂或稀释剂特别是水, 如需要可与一种或多种上述有机化学溶剂或稀释剂, 乳化剂和分散剂混合使用。

特别有效的木材保护方法是通过大批量的浸渍方法, 例如通过真空, 双真空(Doppelvakuum)或加压方法达到。

本发明的活性化合物组合物还可用于保护经常与海水或盐水接触的各种物品, 如船壳、观测屏、网、船体结构、码头设备和信号装置免受生物附着。

由于定居性寡毛纲目, 如龙介虫科以及甲壳类和Ledamorpha(茗荷儿)类, 如各种茗荷属和铠茗荷属, 或藤壶亚目(藤壶虫), 如藤壶属或指茗荷属的附着增加了船体的摩擦阻力并由于增加了能源消耗以及经常滞留于船坞, 这样明显增加了运营成本。

此外附着生物还有海藻,例如水云属和仙菜属,特别重要的是定居性软甲亚纲(昆甲类)的附着,该昆甲类包括在蔓足纲(蔓足类甲壳动物)中。

令人惊奇地,目前已发现本发明活性化合物组合物具有突出的防污(抗定殖)作用。

使用本发明化合物组合物时,无需使用重金属,如,例如硫化双(三烷基锡)、月桂酸三正丁基锡、氯化三正丁基锡、氧化铜(I)、氯化三乙基锡、三正丁基(2-苯基-4-氯苯氧基)-锡、氧化三丁基锡、二硫化钼、氧化铈、聚合钛酸丁酯、苯基-(联吡啶)-三氯化铋、三正丁基氟化锡、亚乙基双硫代氨基甲酸锰、二甲基二硫代氨基甲酸锌、亚乙基双硫代氨基甲酸锌、2-吡啶硫醇 1-氧化物的锌和铜盐、双二甲基二硫代氨基甲酸酯 亚乙基双硫代氨基甲酸锌、氧化锌、亚乙基双二硫代氨基甲酸铜(I)、硫氰酸铜、环烷酸铜和卤化三丁基锡,或显著降低上述化合物浓度。

如适合,现混用防污漆还可包括其它活性化合物,优选杀藻剂、杀菌剂、除草剂、杀软体动物剂或其它防污活性化合物。

优选可与本发明防污组合物混合的下列组分:

杀藻剂,如

2-叔丁基氨基-4-环丙基氨基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪、双氯酚、敌草隆、茵多酸、醋酸三苯基锡、异丙隆、甲基苯噻隆、乙氧氟草醚、灭藻醌和特丁净,

杀菌剂,如

苯并[b]噻吩羧酸环己基酰胺 S,S-二氧化物、抑菌灵、Fluorfolpet、3-碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、甲苯氟磺胺和唑类,如

氧环唑、环丙唑醇、氧唑菌、己唑醇、叶菌唑、丙环唑和戊唑醇;

杀软体动物剂,如

醋酸三苯基锡、四聚乙醛、甲硫威、杀螺胺、硫双威和混杀威;或常用防污活性化合物,如

4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、二碘甲基paratryl砒、2-(N,N-二甲硫基氨基甲酰基硫代)-5-硝基噻唑基、2-吡啶硫醇 1-氧化物的钾,铜,钠和锌盐、吡啶三苯基硼烷、四丁基二锡氧烷、2,3,5,6-

四氯-4-(甲磺酰基)-吡啶、2,4,5,6-四氯间苯二氯、二硫化四甲基秋兰姆和2,4,6-三氯苯基马来酰亚胺。

使用的防污组合物中包含浓度为0.001至50%重量,特别是0.01至20%重量的本发明活性化合物组合物。

本发明防污组合物还包括在下述文献例如 Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 和 Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973中公开的常用组分。

除了杀藻、杀菌、杀软体动物活性化合物和本发明的杀虫活性化合物外,防污涂料组合物中还特别包括粘合剂。

公知的粘合剂的实例包括溶剂体系中的聚氯乙烯、溶剂体系中的氯化橡胶、溶剂体系特别是含水体系中的丙烯酸类树脂、水分散体形式或有机溶剂体系形式的氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物体系、丁二烯/苯乙烯/丙烯腈橡胶、干性油,如亚麻子油,树脂酯或与焦油或沥青、柏油以及环氧化合物、少量的氯化橡胶、氯化聚丙烯和乙烯基树脂混合形成的改性硬树脂。

如适合,涂料中还可包括优选不溶于盐水的无机颜料、有机颜料或染料。涂料中还可包括如松香类物质,以使活性化合物可控制地释放。而且,涂料中可以包括增塑剂,影响流变性质的改良剂,以及其它常规组分。还可以将本发明化合物或上述混合物加入自抛光防污 (Self-Polishing-Antifouling) 体系中。

活性化合物组合物还适于防治封闭空间,如住房,厂房,办公室,车厢等空间中发生的有害生物,特别是昆虫,蜘蛛和螨。它们可通过被加入用于防治上述害虫的家用杀虫剂产品中使用。它们对敏感和抗性种群以及对所有发育阶段都有杀虫活性。这些有害生物包括:

蝎目,例如钳蝎 (*Buthus occitanus*)。

蜱螨目,例如波斯锐缘蜱、翘缘锐缘蜱、苔螨属、鸡皮刺螨、家食甜螨、非洲钝缘蜱、血红扇头蜱、恙螨 (*Trombicula alfreddugesi*)、*Neutrombicula autumnalis*、屋尘螨、粉尘螨。

蛛形目,例如鸟蛤蛛科、园蛛科。

盲蛛目,例如拟蝎类 (*Pseudoscorpiones chelifer*)、*Pseudoscorpiones cheiridium*、*Opiliones phalangium*。

等足目,例如潮虫、鼠妇。

倍足目,例如具斑马陆、山蛭虫属。

唇足目,例如地蜈蚣属。

Zygentoma 目,例如栉衣鱼属、台湾衣鱼、*Lepismodes inquilinus*。

蜚蠊目,例如东方蜚蠊、德国小蠊、小蠊属(*Blattella asahinai*)、马得拉蜚蠊、角腹蠊属、木蠊属、澳洲大蠊、美洲大蠊、褐斑大蠊、黑胸大蠊、长须蜚蠊。

跳跃亚目,例如家蟀。

革翅目,例如欧洲球螋。

等翅目,例如木白蚁属、散白蚁属。

啮虫目,例如 *Lepinatus* 属、粉啮虫属。

鞘翅目,例如圆皮蠹属、毛皮蠹属、皮蠹属、长头谷蠹、隐跗郭公虫属、蛛甲属、谷蠹、谷象、米象、玉米象、药材甲。

双翅目,例如埃及伊蚊、白纹伊蚊、*Aedes taeniorhynchus*、按蚊属、红头丽蝇、高额麻蝇、致倦库蚊、尖音库蚊、*Culex tarsalis*、果蝇属、夏厕蝇、家蝇、白蛉属、麻蝇(*Sarcophaga carnaria*)、蚋属、厩螫蝇、大蚊(*Tipula paludosa*)。

鳞翅目,例如小蜡螟、蜡螟、印度古斑螟、谷蛾、袋谷蛾、幕谷蛾。

蚤目,例如犬栉首蚤、猫栉首蚤指名亚种、人蚤、穿皮潜蚤、印鼠客蚤。

膜翅目,例如广布弓背蚁、亮毛蚁、黑毛蚁、*Lasius umbratus*、小家蚁、*Paravespula* 属、铺道蚁。

虱目,例如头虱、体虱、阴虱。

异翅亚目,例如热带臭虫、温带臭虫、长红猎蝽、侵扰锥猎蝽。

它们可以使用气溶胶,非增压喷雾产品,例如通过喷雾器泵组、自动喷雾系统、烟雾发生器、泡沫、凝胶、带有纤维素或聚合物制成的蒸发片的蒸发器、液体蒸发器、凝胶和薄膜蒸发器、推进式蒸发器、不需能量或被动式蒸发系统、防蛀纸、防蛀袋(*Mottensäckchen*)和防蛀胶作为颗粒剂或粉剂撒布饵料中或饵料位置。

根据本发明,可以处理所有植物和植物各部分。此处植物可以理解为所有植物以及植物群落,如需要和不需要的野生植物或作物(包

括自然长出的作物)。作物可以通过常规植物育种和优化方法或通过生物技术和重组方法或上述方法的结合获得的植物,包括转基因植物以及包括获得或没有获得植物品种保护 (Sortenschutzrechte) 的植物品种,植物的各部分如茎、叶、花和根,可提及的实例为叶片、针叶、茎、树干、花、子实体、果实、种子、根、块茎和根状茎。植物各部分还包括收获材料以及无性和有性繁殖材料,例如插条、块茎、根状经、短匍茎和种子。

采用活性化合物进行植物和植物各部分的本发明处理方法是通常通过常规处理方法直接施用或将化合物作用于它们的环境、生境或贮藏区进行处理,例如浸渍、喷雾、熏蒸、弥雾、撒播、刷涂以及在繁殖材料特别是种子的情况下还可以进行一层或多层包衣。

由下列实施例可见本发明活性化合物组合物具有很好的杀虫和杀螨活性。同时单个活性化合物表现的活性低,而组合物的活性超出了各化合物活性的简单加和。

当活性化合物混剂的活性超出单独施用对各活性化合物活性总和时则存在杀虫剂和杀螨剂的增效作用。

根据 S. R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22 文献中如下所示公式计算给定的两种活性化合物组合物的预期活性:

如果

X 代表活性化合物 A 在施用量为 m g/ha 或浓度为 m ppm 时未处理对照的效果,以%表示,

Y 代表活性化合物 B 在施用量为 n g/ha 或浓度为 n ppm 时未处理对照的效果,以%表示,以及

E 代表活性化合物 A 和 B 在施用量为 m 和 n g/ha 或浓度为 m 和 n ppm 时未处理对照的效果,以%表示,

则

$$E = X + Y - (X \cdot Y / 100)$$

如果实际的杀虫致死率超过计算值,那么混剂的活性就是超加和的,即具有增效活性。这种情况下,实际观测的杀虫致死率必须高于按照计算预期杀虫致死率 (E) 的上述公式的计算值。

在该试验中,例如本申请的下述活性化合物组合物与单独使用活性化合物的情况相比表现出增效活性。

应用实施例

粉虱 (Bemisia) 试验

溶剂: 7.5 重量份的二甲基甲酰胺

乳化剂: 2.5 重量份的烷芳基聚乙二醇醚

为制备适合的活性化合物制剂, 将 1 重量份活性化合物与上述量的溶剂和乳化剂混合, 并用水稀释浓缩物至所需浓度。

将被粉虱-棉粉虱 (Weißen Fliege Bemisia tabaci) 的卵, 幼虫和蛹侵染的棉花植株 (陆地棉) 浸在所需浓度的活性化合物制剂中。

在一段所需的时间后, 测定杀虫活性%。100%意为杀死所有动物; 0%意为没有动物被杀死。

表 1

植物害虫

粉虱试验

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	10 天后的杀虫率%
实例 (I-b-1)	4	0
吡蚜酮	4	0
实例 (I-b-1)+吡蚜酮 (1:1)	4 + 4	<u>观测值</u> [*] <u>计算值</u> ^{**} 90 0

^{*}观测值=观测的活性

^{**}计算值=通过 Colby 公式计算的活性

表 2

植物害虫

粉虱试验

活性化合物	活性化合物浓度 ppm	10 天后的杀虫率%
实例 (I-b-1)	20	80
吡丙醚	20	0
本发明实例 (I-b-1)+吡丙醚 (1:1)	20 + 20	<u>观测值</u> [*] <u>计算值</u> ^{**} 100 80

^{*}观测值=观测的活性

^{**}计算值=通过 Colby 公式计算的活性