

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

A01N 53/00
// (A01N53/00,
53:00,25:28)

[21] 申请号 96198455.4

[43]公开日 1998年12月23日

[11] 公开号 CN 1202802A

[22]申请日 96.10.16

[30]优先权

[32]95.10.20 [33]HU [31]P9503021

[86]国际申请 PCT/HU96/00060 96.10.16

[87]国际公布 WO97/14308 英 97.4.24

[85]进入国家阶段日期 98.5.20

[71]申请人 奇诺英药物化学工厂有限公司

地址 匈牙利布达佩斯

[72]发明人 I·巴克尼瓦里 B·伯托克 L·西兹

A·加诺西 L·帕普 I·茨凯利

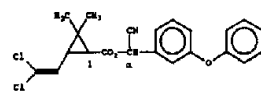
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 李华英

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 微囊化杀虫剂及其制备方法

[57]摘要

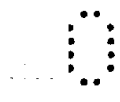
本发明涉及一种微囊化杀虫剂产品，该产品含有 0.001—80%（重量）的如结构式 I 所示的 1RcisS / 1ScisR 和 / 或 1RtransS / 1StransR 氯氰菊酯异构体或异构体混合物作为活性成分，除了囊壁材料，还可以含有或不含有其他附加活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料或它们的混合物，这些物质封装或嵌入单层或多层微囊中，微囊大小为 1—2000 μ m，其结构如附图 II 和 III 所示，微囊可以与附加杀虫剂或辅料进一步制成杀虫剂产品。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种微囊化杀虫产品，该微囊含有 0.001-80 重量%活性成分，所含活性成分如结构式 I 所示的 1RcisS/1ScisR 和/或 1RtransS/1StransR 氯氰菊酯异构体或异构体混合物，除了含有囊壁材料，还可以含有或不含有附加增效剂、引诱剂、填充剂和辅料或它们的混合物，这些物质包封或嵌入在单层或多层微囊中，该微囊结构如附图 II 或 III 所示，大小为 1 - 2000 μ m，这些微囊还可以与附加杀虫剂和辅料进一步制成杀虫剂产品。
2. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有的活性成分是 β -或 θ -氯氰菊酯。
3. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有木质素、纤维素衍生物、淀粉、凝胶、树脂、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸乙酯、聚脲聚合物作为囊壁材料。
4. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有杀虫协同剂作为活性增强剂，优选胡椒基丁醚或芝麻油。
5. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有信息素、不同的气味剂、蔗糖、面粉、麸糠、精细研磨的木屑、松树脂、愈创木酚、木质素和适当的水份或它们的混合物作为引诱剂。
6. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有生物和化学惰性物质作为填充剂，优选精细纤维素、淀粉、石灰石、硅胶粉、硅酸、石蜡油或它们的混合物。
7. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有乳化剂或悬浮剂作为辅料，优选离子或非离子表面活性剂，稳定剂和/或盐。



8. 根据权利要求 1 所述的微囊化产品，其中含有胺菊酯、丙烯除虫菊酯作为附加杀虫剂。

9. 一种微囊化杀虫剂产品的制备方法，该方法包括：将结构式 I 所示的 1RcisS/1ScisR 和/或 1RtransS/1StransR 氯氰菊酯异构体或异构体混合物作为活性成分，与囊壁材料一起制成一种微囊，该微囊还可根据需要含有附加活性增强剂、引诱剂、填充剂和其他辅助材料，还可含有附加杀虫剂，微囊大小为 1 - 2000 μ m，结构如附图 II 或 III 所示，微囊的制备采用了团聚和/或界面聚合的方法。

10. 根据权利要求 9 所述的团聚方法，该方法包括：将活性成分、活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅助材料与囊壁材料和有机溶剂混合，若需要，在洗涤剂存在下，将混合物与水一起混合；将有机溶剂蒸除，或加入其它有机或无机的促凝剂，或通过 pH 的调节使之产生沉淀，如果需要通过加入附加结网剂得到所需强度的微囊囊壁，这些结网剂例如是甲醛、戊二醛或氧化丙烯，然后，将悬浮液过滤和干燥或，向所需产品中加入或不加入附加杀虫剂和辅助材料不经过过滤而制得产品；或者，将含有悬浮液微囊重复上述制备过程，重复过程中加入所需的附加活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料，并将多层微囊化物质制成产品。

11. 根据权利要求 9 所述的界面聚合方法，该方法包括：将活性成分、活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料与囊壁材料或囊壁材料的组分混合在有机溶剂中，若需要在洗涤剂存在下，将溶液分散在水中；然后，通过加入聚合引发剂或双官能团基或多官能团基试剂在已形成的液滴表面引发聚合反应，根据需要加入附加结网剂来使已形成的囊壁达到所需强度，结网剂例如是甲醛、戊二醛或氧化丙烯；然后，将悬浮液过滤和干燥，或不经过滤向产品中加入或不加入附加杀虫剂和辅助材料而制得产品；或者，将含有悬浮液微囊

囊重复进行上述制备过程，重复过程中加入活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料，并且将多层微囊化物质制成产品。

12. 根据权利要求 9 - 11 所述的方法，其中包括将团聚和界面 - 聚合微囊化重复数次，若需要它们可交替或结合进行。

13. 一种杀虫剂产品的制备方法，该方法包括：形成如权利要求 1 所述的微囊化产品，该产品是悬浮液浓缩物、凝胶悬浮液、浸润性粉末产品、撒粉产品、或可分散在水中的颗粒。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中包括：制备悬浮液浓缩物，可采用水；分散剂，优选木质素磺酸钠；浸润性试剂，优选烷基 - 芳香基 - 聚乙二醇醚、二烷基 - 琥珀酸盐；抗胶凝剂，优选丙二醇或多糖。

15. 根据权利要求 13 所述的方法，其中包括：制备凝胶悬液，可采用水；分散剂，优选乙氧基化 - 丙氧基化嵌段共聚物；和凝胶成形剂，优选 pH 值是 6.5 的聚丙烯酸。

16. 根据权利要求 13 所述的方法，其中包括：制备浸润性粉末产物，可采用分散剂，优选烷基 - 芳香基 - 萘基 - 磺酸钠盐；浸润剂，优选聚氧乙烯 - 烷基醚；滑移剂和填充剂，优选高岭土。

17. 根据权利要求 13 所述的方法，其中包括：制备撒粉剂，可采用滑移剂、填充物质，优选滑石和硅酸。

18. 根据权利要求 13 所述的方法，其中包括：制备水分散性颗粒，可采用常规湿法制粒和干燥方法，并且优选烷基 - 芳香基 - 磺酸 - 钠盐 - 甲醛缩合物作为分散剂；二烷基 - 磺基琥珀酸作为湿润剂，及优选聚乙烯吡咯烷酮和乳糖作为粘合剂和吸附剂。

说明书

微囊化杀虫制剂及其制备方法

本发明涉及一种微囊化的杀虫制剂，该微囊化杀虫剂含有预定比例的结构式 I 所示氯氰菊酯异构体活性成分，并且还涉及含有该微囊化制剂的产品及其制备方法。

氯氰菊酯是含有 3 个不对称中心的分子，所以它是一种有 8 种旋光异构体的混合物。根据 Michael Elliott 建立的命名规则，我们将在下文中分别用 R 和 S 来描述以 α 表示的手性碳原子的构型，用“cis（顺式）”和“trans（反式）”来全面概括环丙烷环上取代基的空间排列。我们规定环丙烷的第一个环碳原子构型是 1R 或 1S。因此，1RcisS 异构体相应表示的化合物是 2,2 二甲基 - (2',2' - 二氯乙烯基) - 1(R) - cis - 环丙烷 - 羧酸 - α (S) - 氯基 - m - 苯氧基 - 苄基 - 酯。

结构式 I 所示的氯氰菊酯是一种已知的可能含有 8 种异构体分子的杀虫剂 (Pest.Man. 第 10 版, 178 页, (1994))。并且当省略非活性异构体时, 其表现出较高的选择性, 其有效性增强。 α -、 β -、 ζ - (Pest.Man. 第 10 版, 179, 180, 181 页, (1994)) 和 θ - (匈牙利专利说明书 198 373) 氯氰菊酯是在此基础上进行研究的。可列举的产品是那些可以购买到的并且含有下列异构体作为活性成分的制剂:

α - 氯氰菊酯 = 1RcisR/1ScisS, 其含量比为 1:1;

β - 氯氰菊酯 = 1RcisS/1ScisR:1RtransS/1StransR, 其含量比为 1:1 \cong 4:6;

θ - 氯氰菊酯 = 1RtransR/1StransS, 其含量比为 1:1;

ζ - 氯氰菊酯 = 1Rcis-transS/1Scis-transS, cis/trans \cong 4/6;

使用这些产品的过程中, 会很快出现明显的皮肤刺激, 刺激主要是由 cis 异构体引起的 (Albdrige W.N.: An assessment of



the toxicological properties of pyrethroids and their neurotoxicity, In : Critical Reviews in Environmental Control 第 22 卷, 第 21 期, 第 89 - 104 页 (1992))。这种作用在使用 α - 氯氰菊酯时最明显而 θ - 氯氰菊酯最轻微。在使用和接触这些产品喷洒物的人中, 还能够观察到不同严重程度的个体过敏反应, 较急性情况下会同时伴随有休克样症状, 例如发热、面部肿胀。在使用这些产品的专职人员中这些症状尤为严重。特别是长时间、近距离地暴露在如杀虫剂下时, 可能会出现持续时间或长或短的刺激性症状。根据生物学研究, 氯氰菊酯及其类似的拟除虫菊酯并不是过敏原, 但它们会明显增加其他过敏原的作用或使其他过敏原更加敏感。这种副作用限制了它们的应用, 当使用它们时需要特别的慎重, 。

该分子的另一个显著问题是, 由于它的广谱杀虫性, 它对冷血物种都具有很强的作用, 并且与使用方式无关地还对有益生物或多或少地产生杀伤作用, 例如蜜蜂、捕食性昆虫、螨虫等, 因此, 当该杀虫剂的现有产品类型的使用选择性是不安全的。(Hill, R.; Effect on non-target organisms in terrestrial and aquatic environment, In: The Pyrethroid Insecticide, Ed. Leahey J.P., pp151 - 262 (1985) Taylor and Francis, London.)。

包括氯氰菊酯在内的拟除虫菊酯具有显著的驱虫作用, 即惊虫作用, 这就使情况更加不利, 因此它们不能够直接使用或对隐藏的害虫仅产生很小的功效。

为了安全操作使用这些危险物质, 例如强效毒药, 在近十年中开发出来很多方法, 这些方法是以广义名称是微囊化的胶体化学成果为基础 (Bungenberg de Jong H D, In Colloid Sci, Ed. H.R. Kruyt; Elsvier, Amsterdam, Vol. 2, p. 249- (1949) ; J.R. Nixon, ed., Microencapsulation, Marcel Dekker, Inc., New York (1976) ; T.Kondo, ed., Microencapsulation, Techno Inc., Tokyo, Japan (1979))。微囊化的要旨是: 在胶体胶料颗粒或胶滴表面形成新的相, 半成型物质被包封在其中, 由此得到具有特



定特性的物质。不论是在液相中还是在气相中，不论是溶液还是在熔融态物质，该方法都能够或是以物理性的析相作用（凝聚）、或是以化学性的界面聚合作用来完成。形成的包壁层可以是固体或半固体。颗粒大小的范围是 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 至 mm 数量级，它的形状可以是规则球形或不规则的形状。活性成分可以不规则地嵌入球体内并且具有基质特性，或被包壁物质规则地包封起来。这些参数得自于对所用体系的物理化学特性及胶体流变学特性的大量测定，并且在特定情况下取决于所采用的工艺技术的预期目的。虽然此微囊化是一种常规方法，但是在不同给定条件下需要对其进行特殊地研究和开发。微囊化的方法要根据不同的活性成分来进行具体研究，其中对于杀虫剂的研究首先是以磷酸酯为基础的（Controlled Release Pesticides, ACS Symp. Series, No 53, Am. Chem. Soc. Washington, D.C., (1977)）。

拟除虫菊酯可以在碱存在的条件下发生异构化（例如， β -氯氰菊酯转化为 α -氯氰菊酯（HU 210.098）），但是当拟除虫菊酯含有异构体时，微囊化会十分困难。这就是为什么至今还没有足够的办法来开发这类产品的原因。

我们的发明特别涉及了含有最佳组合物的氯氰菊酯异构体混合物的微囊化（首选 β -和 θ -氯氰菊酯）的方法，以及用这种方法得到的新产品，这些新产品可以有利地应用于植物、作物和树木的保护，和作为抗外来寄生虫的兽药，还可用于维护公众健康及根除“家居害虫”，例如蚊、蝇、蟑螂、蚂蚁、虱子、跳蚤、蝉、白蚁等害虫。虽然，氯氰菊酯的缺点和不利特性很早就已被了解，并且理论上认为通过微囊化作用可消除这些缺陷，但是，由于微囊化作用会因活性组分的不同而各有不同，因而，直至本发明出现都未能完成能够达到本发明目的的产品开发。含有氯氰菊酯选择性异构体的微囊化产品是现有技术所不曾有过的。

按本发明所述方法制得的产品中，所有氯氰菊酯异构体的接触作用的不利因素都通过对异构体混合物的选择而被减少或消除（例如， β -和 θ -氯氰菊酯），要根据功效和无毒性方面的因素来选



择异构体混合物。这些考虑因素包括但不局限于：降低对温血动物和活的水生生物的毒性作用，后者生活在自然水域；使用时减少对人体暴露部分的接触和作用；增加选择性而达到保护植物的作用；同样，在本发明所述保护范围中，产品仅对有较纲生物产生直接的接触（杀伤）功效，并且仅对食用了用本产品处理过的植物的害虫起口毒性作用。本发明所述的产品有利于改善害虫的耐药性，这是因为该产品能够减少拟除虫菊酯的驱虫作用而使害虫吸入更多的致命剂量的杀虫剂。由于本发明产品能够控制活性成分的释放，所以其活性持续期增加，这个优点在专门的害虫根除中和公共卫生中都是首位重要的。本发明制剂还表现出了其他优点，与拟除虫菊酯制剂或者常用的易燃有机溶剂相比，本发明制剂是基于水的并具有高吸入毒性，或者是粉末。

活性组分的包封使以往对氯氰菊酯很敏感的工作人员能够直接地使用该产品。同时，还可降低对温血生物的剧毒性：与对照的 Chinmix 5SC（含有 5% β -氯氰菊酯的微悬浮水溶液）的 LD_{50} 值 1513.6mg/kg 相比，含有 25% β -氯氰菊酯的微囊化产品经大鼠口服的 LD_{50} 值 >5000 mg/kg。

一个显著的进步是，由本发明所述方法制备的物质可以被应用于实践中而在以往方法中是不可能的或很麻烦的，以往的不利是由于制剂中共存的物质因物理和化学指标的差异使它们彼此不互容。按照这种方法，引诱剂、填充剂和活性增强剂，尤其是附加杀虫剂和其他辅助物质都可以按需要来使用。通过重复微囊化过程及在所需步骤引入上述物质就可以达到多层微囊化。这样，活性成分被外层引诱剂包衣并制得产品，该产品仅消除指定种类的个体生物或隐匿害虫。

由于用于形成胶体溶液的洗涤剂可以与终产物内的表面活性剂相同，那么微囊化过程也可以通过形成非离析微囊悬浮液来完成，优选终产物含其他辅助物质。

在研究本发明方法的过程中，我们的一个目的是避免使用卤代溶剂，因此，在不限制本发明保护范围的前提下，我们还研究了采



用乙酸乙酯或石油醚的另一种方法。这样，在考虑到环境保护同时，能够实现大规模生产。

基于上述内容本发明涉及：

一种含有 0.001-80 重量%活性成分的微囊化杀虫制剂，所含活性成分是如结构式 I 所示的 1RcisS/1ScisR 和 / 或 1RtransS/1StransR 氯氰菊酯异构体或异构体混合物，除了同时含有的囊壁材料，还可含有或不含有附加增效剂、引诱剂、填充剂和辅料或它们的混合物，这些物质包封或嵌入在单层或多层微囊内，该微囊结构如附图 II 或 III 所示，大小为 1 - 2000 μ m，该微囊还可以与附加杀虫剂和辅料进一步制成杀虫剂产品。

本发明所述微囊化制剂含有： β - 或 θ - 氯氰菊酯作为活性成分；木质素、纤维素衍生物、淀粉、明胶、树脂、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸乙酯、聚脲聚合物作为囊壁材料；杀虫协同剂，优选胡椒基丁醚或芝麻油作为活性增强剂；信息素和其他引诱剂；各种精油；蔗糖、面粉、麸糠、精细研磨的木屑、松树脂、愈创木酚、木质素和适当的水份或它们的混合物；采用具有生物和化学惰性的物质作为填充材料，例如精细纤维素、淀粉、石灰石、硅胶粉、硅酸、石蜡油或它们的混合物；乳化剂和悬浮剂作为辅料，分别例如，离子或非离子表面活性剂，稳定剂和/或盐；作为附加杀虫剂的拟除虫菊酯，例如胺菊酯、丙烯除虫菊酯；并且根据需要采用的其他辅助材料。

我们的发明还进一步涉及微囊化杀虫剂产品的制备方法，该方法的特点在于：将结构式 I 所示的 1RcisS/1ScisR 和 / 或 1RtransS/1StransR 氯氰菊酯异构体或异构体混合物作为活性成分，与囊壁材料一起制成一种微囊，该微囊还可根据需要含有附加活性增强剂、引诱剂、填充剂和其他辅助材料，若需要还可含有附加杀虫剂，微囊大小为 1 - 2000 μ m，结构如附图 II 或 III 所示，微囊的制备采用了团聚和/或界面聚合方法。

本发明的团聚方法是将活性成分、活性增强剂、引诱剂、填充



剂和辅料与囊壁材料一起在有机溶剂中混合，若需要在洗涤剂存在下，将混合物与水一起搅拌；将有机溶剂蒸除，或通过加入其它有机或无机的促凝剂或通过 pH 的调节产生沉淀，如果需要可以通过加入附加结网剂（netting agents）得到所需强度的微囊囊壁，这些结网剂例如是甲醛、戊二醛或氧化丙烯，然后，将悬浮液过滤和干燥或，向其中加入所需形式的附加杀虫剂和辅助材料不经过过滤而制得产品；或者，将含有悬浮液的微囊反复进行上述制备过程，重复过程中加入了所需的附加活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料，并且将多层微囊化物质制成上述所需产品。

本发明所述的界面聚合方法是将活性成分、活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料以及囊壁材料或囊壁材料的一个组分混合在有机溶剂中，在有或没有洗涤剂存在下将溶液分散在水中；然后，通过加入聚合引发剂或双官能团基或多官能团基试剂在已形成的液滴表面引发聚合或缩聚反应，已形成的囊壁可根据需要加入附加结网剂以得到所需的囊壁强度，结网剂例如是甲醛、戊二醛或氧化丙烯；然后，将悬浮液过滤和干燥或，可通过加入或不加入所需形式的附加杀虫剂和辅助材料不经过过滤而制得所需产品；或者，将含有悬浮液的微囊重复进行上述制备过程，重复过程中加入了上述活性增强剂、引诱剂、填充剂和辅料，并且将多层微囊化物质制成上述所需产品。

团聚或界面聚合微囊化可以反复进行，如需要也可以将它们交替或结合进行。

我们的发明还涉及了杀虫剂产品的制备方法，该方法的特点在于：将微囊化产品制成悬浮液浓缩物、凝胶悬浮液、浸润性粉末撒粉材料、或可分散在水中的颗粒。

制备悬浮液浓缩物时可以采用水，分散剂，优选的分散剂是钠-木质素-磺酸盐；浸润剂，优选浸润剂是烷基-芳香基-聚乙二醇醚和二烷基-琥珀酸盐；抗胶凝剂，优选的抗胶凝剂是丙二醇和多糖类；凝胶悬浮液的制备采用了水和分散剂，优选的分散剂是乙氧基化-丙氧基化嵌段聚合物；胶凝剂，优选 pH 为 6.5 的聚丙烯



酸；浸润性粉末产品采用了分散剂，优选烷基-芳香基-萘基-磺酸钠盐，浸润剂，优选聚氧乙烯-烷基醚；滑移剂和填充剂，优选高岭土；撒粉产品中采用了滑移剂和填充剂，优选滑石和硅酸。

由本发明所述微囊化产物通过常规的湿法制粒和干燥方法制得水分散性颗粒，优选的分散剂是烷基-芳香基-磺酸-钠盐-甲醛缩合物；二烷基-磺基琥珀酸盐作为浸润剂，及优选聚乙烯吡咯烷酮和乳糖作为粘合-吸附剂。

本发明的范围用下列实施例来说明，但是不局限于此。

实施例：

1)

将 1400g 蒸馏水和 1.5g 十二烷基硫酸钠加入装有搅拌器的 2L 烧杯中，该水溶液在转速为 1200 转/分钟的条件混合，60g β -氯氟菊酯和 30g 乙基纤维素（“Hercules” N-200, 154cP）溶解在 463g 二氯甲烷中，将该溶液倾入上述水溶液中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时，随后，将已形成的微囊沉淀、倾去上清液、用水洗涤、过滤和红外灯下干燥。产量是 57.64g；白色粉末状产物。颗粒的平均大小是：135 μ m，测定率 64%。

2)

除了将实施例 1 所用的二氯甲烷改用 354g 氯仿代替外，与实施例 1 的方法相同，产量是 57g；白色粉末状产物。平均颗粒大小：207 μ m，测定率 54.2%。

3)

除了将实施例 1 所用的二氯甲烷改用 315g 乙酸乙酯代替外，与实施例 1 的方法相同，产量是 55.4g；白色粉末状产物。平均颗粒大小：241 μ m，测定率 66%，含水量：0.17%。

4)

除了将实施例 1 中采用红外灯干燥产物改成在空气中干燥之外，本实施例与实施例 1 的方法相同，产量是 75g；白色粉末状产物。平均颗粒大小：267 μ m，测定率 54.2%。



5)

除了在实施例 4 的微囊化作用前将作为引诱剂添加物的 20 % (重量) 蔗糖溶解到蒸馏水中并且制备在该溶液中进行之外, 本实施例与实施例 4 的方法相同。产量 77.2g, 白色粉末状产物。平均颗粒大小是: 254 μm , 测定率 9.2 %, 含糖量: 7.7%, 含水量: 35.2%。

6)

除了将实施例 1 所用的 60g β -氯氰菊酯改成用 50g β -氯氰菊酯和作为协同剂的 10g 胡椒基丁醚 (PBO) 代替外, 本实施例与实施例 1 的方法相同。产量 56.2g, 白色粉末状产物。平均颗粒大小是: 237 μm , 测定率 45.3 %, PBO 含量: 18%。

7)

除了将实施例 6 中的协同剂 PBO 替换成芝麻油外, 本实施例与实施例 6 的方法相同。产量 57g, 白色粉末状产物。平均颗粒大小是: 75.6 μm , 测定率 44 %, 芝麻油含量: 19%。

8)

将 700g 蒸馏水和 1.2g 十二烷基硫酸钠加入到装有搅拌器的 1 L 烧杯中, 该水溶液在转速为 1200 转/分钟的条件 下搅拌; 15g θ -氯氰菊酯和 15g 乙基纤维素 (“Hercules” N-200, 154cP) 溶解在 175g 二氯甲烷中, 将该溶液倾入上述水溶液中。反应混合物在室温下搅拌 8 小时, 随后, 将已形成的微囊沉淀、倾析、用水洗涤、过滤和红外灯下干燥。产量是 27.4g; 白色粉末。颗粒的平均大小是: 132 μm , 测定率 50.8%。

9)

除了将实施例 8 中的 15g 乙基纤维素改成 30g 乙基纤维素外, 本实施例与实施例 8 的方法相同。产量 41g; 白色粉末状产物。平均颗粒大小: 239 μm , 测定率 32 %。

10)

除了将实施例 8 中的 15g 乙基纤维素改成 25g 的乙基纤维素, 同时将所用的 θ -氯氰菊酯由 15g 改成 0.25g 之外, 本实施例与实

施例 8 相同。产量 27.2g；白色粉末状产物。平均颗粒大小：118 μm ，测定率 1%。

11)

除了将施例 8 中的 θ -氯氟菊酯由 15g 改成 5g，并且采用 10g 石蜡油作为填充剂之外，本施例与施例 8 的方法相同。产量 26.2g；白色粉末状产物。平均颗粒大小：123 μm ，测定率 14.1%，石蜡油含量率：31%。

12)

将 2.5g 聚乙烯醇 (PVA) (Merck, $M_r \approx 72000$) 加入到带有搅拌器的 250ml 烧杯中，向该烧杯中加入 57.5g 蒸馏水和 0.05g 十二烷基硫酸钠。该混合物在 1200 转/分钟的转速条件下进行搅拌。将 4g β -氯氟菊酯溶解在 5.5g 二甲苯中，并将该溶液倾入上述水溶液中。混合物在室温下搅拌 10 分钟，然后将 36ml 的 20% 硫酸钠溶液滴加到其中。搅拌 15 分钟后用柠檬酸将 pH 值调至 3.5 - 4，随后，用 2ml 甲醛溶液将已形成的微囊囊壁加强，再搅拌 1 小时后使产物沉淀、倾析、水洗、过滤并在空气中干燥。产量 8.2g；白色粉末。平均颗粒大小：243 μm ，测定率 42%。

13)

除了将施例 12 中的二甲苯改用 5.5g 芳香醇 (aromatol) 代替外，本施例与施例 12 的方法相同。产量是 8.7g。白色粉末状产物。平均颗粒大小：250 μm ，测定率 37.2%。

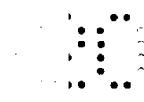
14)

除了将施例 12 中聚乙烯醇 (PVA) 改用 2.5g 羟丙基-甲基纤维素代替外，本施例与施例 12 的方法相同。产量是 7.6g。白色粉末状产物。平均颗粒大小：217 μm ，测定率 33%。

15)

除了将施例 2 中的聚乙烯醇改用 2.5g 纤维素-乙酸酯-邻苯二甲酸酯代替外，本施例与施例 12 的方法相同。产量是 7.9g。白色粉末状产物。平均颗粒大小：203 μm ，测定率 37%。

16)



在装有电磁搅拌器的装置中加入 60g 尿素和 86g 甲醛溶液，并且加入一定量的 10 % 乙醇胺水溶液使混合物的 pH 值达到 7.5。将混合物在搅拌的同时升温至 70 °C，并在此温度下保持 2 小时。将 9.5g 已形成的水溶性尿素 - 甲醛聚合物复合物溶解在 160g 蒸馏水中，并且再加入 0.1g 的洗涤剂吐温 - 20。在以 1200 转/分钟的转速搅拌的同时，将 4g β - 氯氟菊酯的 5.5ml 二甲苯溶液加入到上述溶液中。搅拌 10 分钟，用柠檬酸水溶液将混合物的 pH 值调至 3.5-4，然后向其中滴加入 100g 硫酸钠的 25 % 的溶液。为了固化微囊囊壁，加入 3ml 甲醛溶液，然后搅拌 1 小时。将产物倾析、用水洗涤、过滤并干燥。产量为 21g；白色粉末状产物。测定率：17.2%。平均颗粒大小：168 μ m。

17)

除了将实施例 16 中的甲醛改用 1g 戊二醛代替外，本实施例与实施例 16 的方法相同。产量是 19.8g；白色粉末状产物。平均颗粒大小：168 μ m，测定率 16.9%。

18)

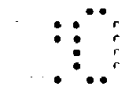
向装有 Turax 混合器的 100ml 烧杯中加入 40g 的 0.5%PVA 溶液和 4g Dispergens A 洗涤剂。以转速 3800 转/分钟搅拌，将含有 4g β - 氯氟菊酯、1.8g 二苯基 - 甲烷基 - 二异氰酸酯在 8g 二甲苯中的溶液加入其中，继续搅拌 5 分钟。在混合物中加入含 1.4g 六亚甲基二胺的 40 % 水溶液，搅拌数分钟后用 1g 聚乙二醇将混合物稳定化。混合物的 pH 值用 33 % 的甲酸溶液调至 5 - 5.5。可直接使用产物。平均颗粒大小：4.8 μ m。

19)

除了将实施例 18 中的二苯基 - 甲烷基 - 异氰酸酯改用 ONGRONAT CR 30 - 20 代替外，本实施例与实施例 18 的方法相同。平均颗粒大小：8.0 μ m。

20)

在装有 Turax 混合器的 50ml 烧杯中加入 16.5g 蒸馏水和 0.67g MADEOL OR/95 BA 洗涤剂。溶液在 8000 转/分钟的转速下搅拌，随



后冷却至 5 °C。将 4.26g β -氯氟菊酯和 1.03g PAPI227 溶解在 8.51g 的芳香醇 (aromatol) 中, 然后, 将该溶液倾入上述水溶液。将混合物搅拌 6 分钟, 随后在混合物中滴加 1.43ml 43.2 % 的六亚甲基二胺水溶液。搅拌 3 分钟以上后混合物的 pH 值用 33 % 的甲酸溶液调至 5 - 5.5。产物可直接使用。平均颗粒大小: 1.4 μ m。

21)

除了将实施例 20 中的六亚甲基二胺溶液改用 1.03ml 的 42 % 二亚乙基三胺水溶液代替之外, 本实施例与实施例 20 的方法相同, 平均颗粒大小: 4.4 μ m。

22)

除了将实施例 20 中的六亚甲基二胺溶液改用 2.06ml 的 11 % 2,5 - 二甲基 - 2,5 - 己二醇水溶液代替之外, 本实施例与实施例 20 的方法相同, 平均颗粒大小: 2.6 μ m。

23)

除了将实施例 20 中的六亚甲基二胺溶液改用 2.06ml 的 42.3 % 丙二酸水溶液代替之外, 本实施例与实施例 20 的方法相同, 平均颗粒大小: 2.8 μ m。

24)

除了将实施例 20 中的六亚甲基二胺溶液改用 0.6ml 的三乙醇胺代替, 并向活性组分中加入 0.75gPBO 协同剂之外, 本实施例与实施例 20 的方法相同, 平均颗粒大小: 2.3 μ m。

25)

除了改用 Atlox 作为洗涤剂之外, 本实施例与实施例 20 的方法相同, 平均颗粒大小: 1.5 μ m。

26)

在装有 Turax 搅拌器的烧杯中加入 25ml 的 0.5 % PVA 溶液和 0.1g Wettol 洗涤剂。溶液在以 8000 转/分钟的转速搅拌的同时, 将其温度冷却至 5 °C。将 2g β -氯氟菊酯和 2g 癸二酸氯溶解在 3g 二甲苯中, 然后, 将该溶液倾入上述水溶液。混合物持续搅拌 6 分钟, 随后, 将预先制备的溶解了 0.75g 乙二胺和 1.2g 二亚乙基

二胺于 10ml 水中的溶液滴加到混合物中。在反应结束时加入 5ml 的 25 % 硫酸钠溶液来稳定产物，该产物可直接使用。平均颗粒大小：5.7 μ m。

27)

除了将实施例 22 中的癸二酸氯改用 2g 的 1,4 - 甲苯 - 二异氰酸代替并改用 0.36g MADEOL 作为洗涤剂之外，本实施例与实施例 22 的方法相同，平均颗粒大小：4.6 μ m。

28)

除了将实施例 22 中的二甲苯改用煤油代替作为溶剂外，本实施例与实施例 22 的方法相同，平均颗粒大小：3.5 μ m。

29)

在装有搅拌器的烧杯中加入 20ml 蒸馏水和 0.4g Wettol，然后将此溶液以 1200 转/分钟的转速搅拌。将 4g β - 氯氯菊酯和 0.4g PAPI 溶解在 4ml 二甲苯中，将该溶液加入到上述水溶液中。搅拌 15 分钟后，在混合液中加入 2ml 的 42.3 % HMDA 水溶液。继续搅拌 5 分钟，然后用 33 % 甲酸溶液将混合物的 pH 值调至 5 - 5.5。将所得产物倾析、水洗、过滤并干燥，产量是 4.2g；白色粉末状产物。测定率：44 %。平均颗粒大小：67 μ m。

30)

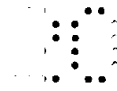
将实施例 29 中的水相改为 150ml 的 0.5 % PVA 溶液代替，同时有机相用 6g β - 氯氯菊酯和 6g 癸二酸氯溶于 38g 二氯甲烷中的溶液代替，胶囊囊壁用 6ml 42.3 % 的 HMDA 溶液形成。步骤与实施例 29 相同；产量是 14g，白色粉末。平均颗粒大小：73 μ m。测定率：31 %。

31)

除了采用 150ml 的 0.5 % 淀粉溶液作为保护性胶体外，本实施例与实施例 29 的方法相同。产量 12.7g；白色粉末。平均颗粒大小：85 μ m。测定率 29 %。

32) 凝胶的制备

在按照实施例 1 方法制备的 1500g 产物中加入 1300g 水和 100g



萘磺酸甲醛钠盐，搅拌 3 分钟后在该悬浮液中再加入 30g 氧化丙烯-氧化乙烯加合物 (Pluronic P65, BASF)。搅拌 2 分钟后，向混合物中加入 30g 聚丙烯酸 (Carbopol 940)，随后用 1N NaOH 溶液将混合物 pH 值调至 6.5g。

33) 悬浮液浓缩物 (FW) 的制备

在实施例 30 所述的混合条件下，在按照实施例 8 方法制备的 900g 产物中加入 900g 水和 38g 木质素磺酸钠。

然后，将

- 15g 壬基酚 - 聚乙二醇醚 (EO = 10)
- 10g 二辛基 - 磺基琥珀酸钠盐
- 7g 丙二醇，和
- 32g 2% 黄原树胶水溶液

依次加入且每次都搅拌 5 分钟，当黄原树胶加完后继续充分搅拌 5 分钟。

34) 可浸润粉末产物的制备 (WP)

在搅拌条件下，将 500g 按照实施例 16 制备的胶囊放置在实际体积为 5 升的 Lodige 混合器中，向其中依次加入烷基 - 萘磺酸钠盐、35g 聚氧乙烯烷基醚、15g 合成硅酸 (Aerosil 300)、和 395g 高岭土。然后将匀化作用持续 5 分钟。

35) 粉尘化粉末的制备 (P)

在搅拌条件下，将 500g 按照实施例 29 方法制备的产物在实际体积为 5 升的 Lodige 混合器中连续搅拌，向其中依次加入 300g 滑石、275g 硅酸 (Wessalon) 和 25g 合成硅酸 (Aerosil 200)。继续混合 5 分钟。

36) 水 - 分散性颗粒 (DG) 的制备

在 5 升的 Lodige 混合器中连续搅拌 850g 由实施例 16 方法制备的产物，然后依次加入

- 85g 萘磺酸钠盐甲醛缩合物
- 15g 二辛基磺基琥珀酸酯
- 溶解于 175ml 水中的 50g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP K30) 溶液



- 50g 乳糖

当加料完成 15 分钟后停止搅拌。将该湿粉末混合物在直径为 550mm 的锅式制粒设备中颗粒化。所得产品在真空干燥炉中干燥，干燥是在 55℃ 条件下持续大约 2 小时，至得到恒重的产物。

37) 对家蝇 (Musca 家蝇) 的余效

由实施例 33 和 34 制备的产物将通过下述试验例来证明它们在不同涂面上对家蝇 (Musca 家蝇 WHO/SRS) 的余效作用。借助于 Potter 喷塔的帮助，将一定量的用水稀释后的产物喷洒到砖瓦和板面上。在使用前，这些处理过的表面一直保存在避光、25℃ 和 50 - 60RH (相对湿度) 的条件下。每个剂量都进行两次平行试验并每次选用 10 只动物，试验在未经使用的表面进行。这些昆虫在处理过的表面上暴露 30 分钟，然后放入干净的培养皿中，并且用由水和蔗糖组成的食物随意喂食。经 24 小时后评价苍蝇的死亡，率对于蟑螂是在 48 小时后进行评价。评价值以百分死亡率来表示。

结果表明：将按照实施例 33 和 34 制备的产物涂覆在两种种类表面上，它们在 15 周内都表现出 100% 的有效率。这个结果是标准参照物 Coopex 25 WP (6 周) 的近两倍多。

涂布在砖瓦上的待测产品对家蝇的余效作用

产品	活性组分 剂量 (mg/m ²)	经处理表面放置的星期数									
		0	2	4	6	8	10	12	15	20	25
		(在处理表面上) 暴露 30 分钟后的 24 小时内死亡率 %									
Coopex 25WP*	100	100	100	100	100	90	85	40	15	0	0
实施例 33 (的产品)	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
实施例 34 (的产品)	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



***含有氯菊酯作为活性成分**

涂布在板面上的待测产品对家蝇的余效作用

产品	活性组分 剂量 (mg/m ²)	经处理表面放置的星期数									
		0	2	4	6	8	10	12	15	20	25
		(在处理表面上)暴露30分钟后的 24小时内死亡率%									
Coopex 25WP*	100	100	100	100	85	75	35	10	10	5	0
实施例 33 (的产品)	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
实施例 34 (的产品)	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

***含有氯菊酯作为活性成分**

涂布于砖瓦上的待测产品对蟑螂 (Blattella germanica) 的余效作用

产品	活性组分 剂量 (mg/m ²)	经处理表面放置的星期数									
		0	2	4	6	8	10	12	15	20	25
		(在处理表面上)暴露30分钟后的 24小时内死亡率%									
Coopex 25WP*	200	100	100	100	100	100	75	60	30	0	0
Kordon 10WP**	50	100	100	100	100	100	100	95	90	85	40
Chinmix 5SC***	25	100	100	100	100	100	100	100	100	90	65
实施例 33 (的产品)	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



- *含有氯菊酯作为活性成分
- **含氯氰菊酯作为活性成分
- ***含有β 氯氰菊酯作为活性成分

涂布在板面上的待测产品对蟑螂 (*Blattella germanica*) 的余效作用

产品	活性组分 剂量 (mg/m ²)	经处理表面放置的星期数									
		0	2	4	6	8	10	12	15	20	25
		(在处理表面上) 暴露 30 分钟后的 24 小时内死亡率 %									
Coopex 25WP*	100	100	100	100	80	70	40	20	5	0	0
Kordon 10WP**	50	100	100	100	100	100	75	50	65	25	5
Chinmix 5SC***	25	100	100	100	100	100	100	85	75	50	50
实施例 33 (的产品)	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

- *含有氯菊酯作为活性成分
- **含氯氰菊酯作为活性成分
- ***含有β 氯氰菊酯作为活性成分

36) 对蟑螂 (*Blattella germanica*) 的余效

由实施例 33 和 34 制备的产物将通过下述试验例来证明它们在不同涂面上对蟑螂 (*Blattella germanica*) 的余效作用。试验表面都按照实施例 37 描述的方法处理。将实施例 33 和 34 制得的产



物以 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 的剂量涂在砖瓦和板面上, 在 25 周内它们的有效率是 100 %。这个结果是 Coopex 25 WP 在 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 剂量时和 Kordon 10 WP 在 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 剂量时有效率的近两倍多(分别是 8 和 4 周, 10 和 8 周)。

所用试剂:

吐温 20: 聚氧乙烯 - 20 - 脱水山梨糖醇 - 单十二烷酰酯

MADEOL AG/OR 95: 萘基 - 磺酸

PAPI227: 聚亚甲基 - 聚亚苯基 - 异氰酸酯

Atlox: 聚氧乙烯 - 山梨醇 - 六油酸酯

Wettol: 苯酚磺酸 - 钠盐

HMDA: 六亚甲基二胺

ONGROMAT CR 30 - 20: 聚亚甲基 - 聚亚苯基 - 异氰酸酯, 4, 3 - 二苯基 - 甲烷基 - 二异氰酸酯 (MDI)



说明书附图

图 I

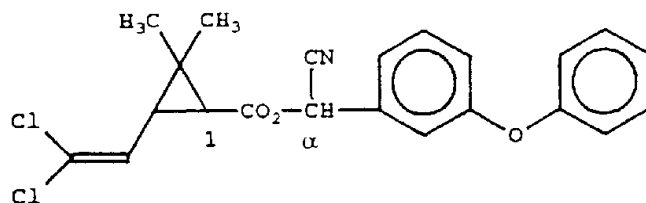


图 II

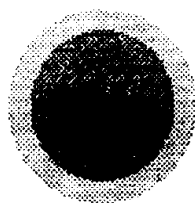


图 III

