



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1870889 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 200480031423.4

A01N 53/00 (2006.01)

(22) 申请日 2004.10.26

A01N 37/38 (2006.01)

(30) 优先权数据

A01N 43/30 (2006.01)

MI2003A002088 2003.10.27 IT

C08B 37/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006.04.24

US 4524068 A, 1985.06.18, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

EP 0282706 A, 1988.09.21, 全文.

PCT/EP2004/052665 2004.10.26

JP 1989299203 A, 1989.12.04, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02005/039287 EN 2005.05.06

R. Biebel 等. Action of

(73) 专利权人 恩德拉(共同)股份公司

地址 意大利博洛尼亚

pyrethrum-based formulations against grain weevils. 《International Journal of Pharmaceutics》. 2003, 第 256 卷 175-181.

审查员 周宇

(72) 发明人 欧瑞斯特·皮科洛 乔凡娜·德洛古

瓦莱里奥·波扎塔

(74) 专利代理机构 北京金之桥知识产权代理有

限公司 11137

代理人 耿慕白

(51) Int. Cl.

A01N 25/10 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

作为环糊精络合物的协同增效杀虫剂组合物制剂

(57) 摘要

本发明提供一种基于环糊精的杀虫剂制剂, 特征在于活性物质(杀虫剂和/或昆虫生长调节剂), 和一个活性物质协同增效化合物, 同时与环糊精形成络合物。制剂可为固体或固/油混合物, 并且可溶于或完全乳化在水中或可与水混溶的溶剂的水溶液中。在相同剂量下本制剂的活性比两个活性成分分别于环糊精络合的混合物更高。制备所述制剂的方法和将其用作农业杀虫剂, 用于兽医用途和家庭除虫也是本发明的内容。

1. 杀虫剂组合物包括：
 - (i) 一个有效成分是一个属于拟除虫菊酯类的有杀虫活性的组分
 - (ii) 一个可以协同增加有效成分活性的组分，所述组合物是通过将组分 (i) 和 (ii) 与环糊精同时形成络合物来获得。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中环糊精选自 α 、 β 和 γ 环糊精、羟丙基- β -环糊精。
3. 如权利要求 1 所述的组合物，其中相对于环糊精，杀虫剂的量以重量百分比计是 5% -40%。
4. 如权利要求 3 所述的组合物，其中相对于环糊精，生长调节剂的量以重量百分比计是 0.01% -5%。
5. 如权利要求 1-3 所述的组合物，其中对于有效成分活性有协同增效作用的化合物选自胡椒丁醚和芝麻酚。
6. 如权利要求 1 所述的组合物，其中相对于环糊精，协同增效化合物的量以重量百分比计是 10% -100%。
7. 如权利要求 1 所述的组合物，其中相对于协同增效化合物，杀虫剂的量以重量百分比计为 5% -50%。
8. 如权利要求 1 所述的组合物，包括以重量百分比计 0-30% 的乳化剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂和其它添加剂。
9. 如权利要求 1 所述的组合物，制备成固态或固 / 油组合物，其可溶解 / 乳化在水或与水可混溶的溶剂的水溶液中。
10. 制备如权利要求 1 所述组合物的方法，其特征在于在环糊精中同时形成协同增效化合物和杀虫剂和 / 或生长调节剂的络合物。
11. 如权利要求 10 所述的制备方法，包括以下步骤：
 - (a) 在适当溶剂中制备协同增效化合物和杀虫剂和 / 或生长调节剂的溶液或悬浊液；
 - (b) 在水中或者与水混溶有机溶剂的水混合物中制备环糊精溶液；
 - (c) 将在 (a) 中获得的所述溶液 / 悬浊液添加到 (b) 中获得的溶液中。
12. 如权利要求 1 所述的组合物的用途是做为杀虫剂用于农业或家庭除虫。
13. 如权利要求 1 所述的组合物的用途是制备兽医用杀虫制剂。

作为环糊精络合物的协同增效杀虫剂组合物制剂

技术领域：

[0001] 本发明涉及杀虫剂组合物，特别是混合有对昆虫解毒机理有抑制作用物质的杀虫剂。所描述的是与环糊精同时络合后协同增加杀虫效果的新组合物。

背景技术：

[0002] 杀虫剂活性的耐药性和抗药性问题是特别严重并变得很重要，导致更难控制和根除昆虫对农业、兽业和家庭卫生用品的破坏，许多昆虫针对于进入体内的毒物增加了其自身抵抗力以及免疫和酶系统，因此为了消灭它们，增加剂量或继续使用新杀虫剂或昆虫生长抑制剂是必须的，其结果是对整个环境和直到人的食物链带来更大的危险和破坏，并且增加费用。

[0003] 已知在文献中使用类似胡椒基丁醚 (PBO) 及其同系物，与杀虫剂结合可以协同增效，抑制涉及解毒和抗杀虫剂过程的特定昆虫新陈代谢酶的活性，从而可以增加体外效果 [参见 Gunning 等人的，"胡椒基丁醚"，p. 215-225, 学术出版社 (1998) (Academic Press)], 将其用于体内也被推荐。

[0004] 为了更好证明协同活性，特别是在昆虫有高抗性，以不同次数施用协同增效产品并在使用杀虫剂之前，或重复使用杀虫剂；使用协同增效化合物进行预处理的益处在于使得昆虫对于随后的杀虫剂更敏感，从而更有效。然而相对于将两个组分作为单一制剂，分开给药并不实用也不经济。

[0005] 文献以及专利中还描述了杀虫剂和含有昆虫生长调节剂在环糊精 (CD) 中的制剂 [参见 L. Szenté 等 "Cyclodextrins in Pesticides" in "Comprehensive Supramolecular Chemistry", p. 503-514, Elsevier (1996), US 3, 846, 551]。有很多原因来使用这样的包络合物：改变杀虫剂的物化性质，更好稳定性，提高难溶和难吸收杀虫剂的可湿性和生物药效性等等。 α 、 β 和 γ 环糊精是天然或半合成的环寡糖，通常是无毒性而且可生物降解； β 环糊精以及一些衍生物，比如羟丙基- β -环糊精 (HP- β -CD) 和硫代丁基醚- β -环糊精 (SBE- β -CD) 是首选的。

[0006] 美国专利 US 3, 846, 551 表述了与环糊精络合的杀虫剂比没有络合的杀虫剂好。然而，制剂同时还包括没有被描述过的协同增效剂化合物。胡椒基丁醚也被用来同环糊精络合 (US 4, 524, 068)，显示比没有同胡椒基丁醚络合的杀虫剂具有更好的协同增效；在这个情况下，然而，测试是基于络合的杀虫剂以及胡椒基丁醚 / 环糊精混合物，而不是单一制剂。

[0007] 本发明旨在克服现有技术的缺陷，改进已知的杀虫剂或昆虫生长调节剂单一施用的效果，本发明进一步的方面是获得一个经济的工业可制备的制剂，且对用户无毒或低毒。

发明内容：

[0008] 本发明涉及一个新制剂，特征在于作为一个环糊精络合物，同时存在 (i) 有效成分是一个有杀虫活性的组分和或一个昆虫生长调节活性组分，和 (ii) 一个可以协同增加

活性成分的活性的组分。

[0009] 本发明还涉及制备所述的制剂,以及将其用于农业、兽医业和家庭除虫。制剂的获得是通过将杀虫剂和协同增效化合物制成环糊精共同络合物。

[0010] 前述的制剂对于对相同杀虫剂活性成分或生长调节剂有耐药性和抗药性的昆虫也有效,相对于将相同活性物质混合或分别与环糊精络合,在相同剂量下昆虫死亡率明显提高。

具体实施方式:

[0011] 任何环糊精都可以用于本发明中。比如环糊精可以是 α , β 或 γ 环糊精,如果需要,可以使用增加亲水性或疏水性的衍生物。特别优选的是 β 环糊精、 γ 环糊精和羟丙基- β -环糊精 (HP- β -CD), β 环糊精由于费用低最优选。本发明所使用的杀虫剂的结构上至少含有一个芳香环或杂环。最优选的是具有拟除虫菊酯结构的,比如丙烯菊酯 (Allethrin)、生物丙烯菊酯 (Bioallethrin)、胺菊酯 (Tetramethrin)、炔丙菊酯 (Prallethrin)、氯氰菊酯 (Cypermethrins) (α -氯氰菊酯、 β -氯氰菊酯、 ξ -氯氰菊酯)、Es 生物丙烯菊酯 (Esbiothrin)、氯菊酯 (Permethrin)、甲氰菊酯 (Fenpropathrin)、四氟苯菊酯 (Transfluthrin)、联苯菊酯 (Bifenthrin)、苄呋菊酯 (Resmethrin)、生物苄呋菊酯 (Bioresmethrin)、氰戊菊酯 (Fenvalerate)、Es 氰戊菊酯 (Esfenvalerate)、胺菊酯 (Tetramethrin)、炔咪菊酯 (Imiprothrin)、苯醚菊酯 (Phenothrin)、 β -氟氯氰菊酯 (Cyfluthrin)、溴氰菊酯 (Deltamethrin)、RS-氟氯氰菊酯 (Cyhalothri)、醚菊酯 (Etofenpro)、硅醚菊酯 (Silaflofen) 等,和它们的对映异构体和 / 或非对映异构体混合物。炔丙菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯和 β -氟氯氰菊酯以及它们的对映异构体和 / 或非对映异构体混合物为优选。

[0012] 相对于环糊精,杀虫剂的用量最好在 5%~40% (重量百分比),优选是在 10~25%。

[0013] 合适的昆虫生长调节剂包括,比如,短肱 (Brevioxime)、噻嗪酮 (Buprofezin)、酮康唑 (Ketoconazole)、伏虫隆 (Teflubenzuron)

[0014] 相对于环糊精生长调节剂的用量最好在 0.01%~5% (重量百分比),优选是在 0.5%~3%。

[0015] 可以协同增加活性物质活性的化合物 (这里简称“协同增效化合物”) 本质上已知并已经被使用。这样的产品是昆虫的酯酶和氧化酶等解毒酶的抑制剂。协同增效化合物的最佳例子是胡椒丁醚和芝麻酚。胡椒丁醚是最优选的。协同增效化合物可以直接使用或用添加剂预处理;一个商业已用的预处理例子是 PB80EC-NF;它包括 88%胡椒丁醚和 12%的乳化剂 (十二烷基苯磺酸盐,也称 SOITEM)

[0016] 相对于环糊精协同增效化合物的用量最好是 10%~100% (重量百分比),优选是 25%~95%;这个百分数是指纯协同增效化合物的量,因此不包括可能存在预处理中的添加剂。相对于协同增效化合物杀虫剂的用量最好是在 5%~50% (重量百分比),优选是 10%~30%。

[0017] 乳化剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂和其它添加剂它们对于杀虫活性没有特别的,但是对于特定应用有用处,因此也可以用在前述的制剂中。

[0018] 相对于环糊精所述的添加剂的用量最好是在 0 ~ 30% (重量百分比) 优选为 5% ~ 15%。这个百分比是针对所有添加剂的, 包括已经用在活性物质预处理中的。

[0019] 乳化剂可以使用例如前述的十二烷基苯磺酸盐、木质磺酸盐、磷脂和聚氧乙烯。

[0020] 紫外线稳定剂可以使用例如 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基-苯甲酮和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶癸二酸盐。

[0021] 抗氧化剂可以使用例如 2,6-二叔丁基-4-羟基-甲苯。

[0022] 本发明的组合物被配置成最好为固态或固/油组合物; 所述的制剂可以被直接使用或预先溶解/乳化在水或可与水混溶的溶剂的水溶液中, 比如一个 C1-4 的醇; 所述的水溶液包括 1% ~ 99% (重量比), 优选 5% ~ 60% 的水可混溶溶剂。

[0023] 前述制剂的产品制备特征在于同时形成协同增效化合物和杀虫剂和/或生长调节剂的环糊精络合物。

[0024] 更具体的, 工艺包括下面步骤: (a) 在合适的溶剂中制备协同增效化合物和杀虫剂和/或生长调节剂的溶液或悬浊液; 所述溶剂最好为醇, 比如乙醇或 2-丙醇。(b) 在水中或水/水可混溶有机溶剂混合物中制备环糊精溶液; 环糊精溶解可以通过加热的方法(比如维持在 70-90°C 30-90 分钟)。(c) 向 (b) 中获得的溶液中添加在 (a) 中获得的所述溶液/悬浊液; 最好是在 (a) 中获得的溶液/悬浊液在 20-90°C (优选 30-70°C) 下被缓慢加入, 比如超过 2-10 小时 (优选 4-8 小时)。

[0025] 然后添加活性成分, 在 20-90°C (优选 30-70°C) 下持续搅拌混合物, 使得络合反应在 12-36 个小时内完成 (优选 18-24 小时)。

[0026] 最终的环糊精络合物, 包括协同增效化合物和杀虫剂和/或生长调节剂, 通过已知方法从反应混合物中被提取, 比如过滤, 干燥或冻干。

[0027] 本发明的进一步问题是使用前述的制剂作为杀虫剂用在农业、兽医和家庭除虫中。杀虫剂和/或生长调节剂和协同增效化合物与环糊精共同络合物相对于两种组分分别络合在明显协同增效方面具有令人惊讶的结果。通过使用本发明在杀虫和协同增效化合物间的交互作用增加了; 在对照试验中这个协同增效通常超过 50%; 结果是真实的比例。

[0028] 活性的增加提供了几个工业上的明显优点: 使用相同量的活性物质, 协同增效化合物可以得到更高活性; 或含有协同增效成分的杀虫剂组分使用更少的活性物质获得与已知组分相等效果; 使用更少活性物质会有更低的成本, 降低生产过程对环境得影响, 以及最终产物有更小的体积/重量更适合喷雾操作。

[0029] 因此在本发明中出乎意料地获得了比已知制剂更高效杀虫的制剂和更低的成本。

[0030] 下面对非限制性实验用来举例说明本发明。

[0031] 实验部分

[0032] 例 1

[0033] 制备制剂工序和稳定性检测

[0034] β -环糊精 (2g) 置于蒸馏水 (20ml) 中在 80°C 下导入一个双口烧瓶中, 烧瓶设有冷却器和氮气出口。在搅拌下将溶液保持在 80°C 下 1 个小时。然后在 65°C 下将含有协同增效化合物和相应比例的杀虫剂和/或生长调节剂的 96% 乙醇溶液 (25ml) 以超过 6 个小时的时间滴加完。在 70°C 下将混合物继续搅拌 21 小时, 然后将混合物在搅拌下冷却到室温, 然后最终用 4 个小时轻轻倒出。固体被过滤掉, 溶液被真空干燥。

[0035] 通过前述的方法,下面的产品被制备出来:

[0036] β -环糊精-氰戊菊酯和胡椒丁醚(*)包合络合物(一种白水可溶固体)

[0037] β -环糊精-氯氰菊酯和胡椒丁醚(*)包合络合物(一种白水可溶固体)

[0038] (*):所使用的胡椒丁醚来自于已知的商用组分 PB80EC-NF,其包含 88%胡椒丁醚和 12%的十二烷基苯磺酸盐。

[0039] 固态包合络合物在 23°C 下至少 30 天稳定。

[0040] 例 2

[0041] 制备基于氰戊菊酯的制剂,操作如例 1,制剂的制备是开始于 1.9g β -环糊精, 0.35g 氰戊菊酯和 1.6g PB80EC-NF。

[0042] 例 3

[0043] 制备基于氯氰菊酯的制剂,操作如例 1,制剂制备开始于 1.9g β -环糊精,0.35g α -氯氰菊酯和 1.6gPB80EC-NF。

[0044] 例 4

[0045] 死亡率分析

[0046] 如文献[Gunning R. V. et al., J. Econ. Entomol. 77, 1283-1287(1984)]所述的死亡率分析,棉蚜标本已经显示对氯氰菊酯的抗药性比致死剂量(LD50)高至少 7000 倍。使用如例 3 所制备的制剂,其活性成分的浓度低于 LD50,对昆虫的完全杀死被获得,而使用传统制剂的包含相同剂量的氯氰菊酯或相同剂量的氯氰菊酯和胡椒丁醚混合物(分别制成胶囊)的死亡率是小于 50%甚至是 0。

[0047] 例 5

[0048] 制备基于氯氰菊酯的制剂

[0049] β -环糊精(50g)置于蒸馏水中(630ml)在 75°C 下导入有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。溶液维持 75°C 下搅拌 1 小时。然后将含有胡椒丁醚/十二烷基苯磺酸盐(PBO/SOITEM)(98/2, 13.4g)和 α -氯氰菊酯(5.4g)的 2-丙醇溶液(790ml)在 6 个小时内在 70-75°C 下加滴加。混合物在 75°C 下继续保持搅拌 18 个小时,然后混合物搅拌 90 分钟后被冷却到室温然后保持 3 小时静止。溶液被真空干燥,得到干渣为基于氯氰菊酯的制剂。

[0050] 这样的干渣中,包括 8.6%的水 2%的 2-丙醇,胡椒丁醚和氯氰菊酯的比例是 2.7 和 3[分别使用火焰离子检测器(GC-FID)和核磁共振(^1H NMR(DMSO-d₆))分析]同时 β -环糊精的重量百分比是 72% [^1H NMR(DMSO-d₆)]。

[0051] 例 6

[0052] 制备基于联苯菊酯的制剂

[0053] β -环糊精(2g)置于蒸馏水(20ml)中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。在 75°C 持续搅拌溶液 1 小时。然后在 6 小时内 75°C 下滴加含有 PBO/SOITEM(98/2, 0.52g)和联苯菊酯(0.22g)的 2-丙醇溶液(25ml)。混合物在 75°C 下继续搅拌 18 小时,然后搅拌 2 小时使得混合物冷却到室温,保持静止 3 小时。溶液被真空干燥,基于联苯菊酯的制剂作为干渣被获得。

[0054] 例 7

[0055] 制备基于氟氯氰菊酯的制剂。

[0056] 制剂制备基于例 6,开始于 2g β -环糊精,0.53g PBO/SOITEM(98/2)和 0.22g β -氟

氯氰菊酯。

[0057] 例 8

[0058] 制备基于 RS- 氟氯氰菊酯的制剂。

[0059] 制剂制备基于例 6, 开始于 5g β -环糊精, 1.33g PBO/SOITEM(98/2) 和 0.58g λ RS- 氟氯氰菊酯。

[0060] 例 9

[0061] 制备基于溴氰菊酯的制剂。

[0062] 制剂制备基于例 6, 开始于 5g β -环糊精, 1.33g PBO/SOITEM(98/2) 和 0.65g 溴氰菊酯。

[0063] 例 10

[0064] 制备基于氰戊菊酯的制剂。

[0065] 制剂制备基于例 6, 开始于 5g β -环糊精, 1.33g PBO/SOITEM(98/2) 和 0.54g 氰戊菊酯。

[0066] 在干渣中获得的胡椒丁醚 / 氰戊菊酯比例大约是 4.2 [$^1\text{H NMR(DMSO-d}_6\text{)}$ 分析], 同时 β -环糊精的含量 (重量百分比) 大约 76% [$^1\text{HNMR(DMSO-d}_6\text{)}$ 分析]。

[0067] 例 11

[0068] 制备基于氯氰菊酯的制剂

[0069] β -环糊精 (2g) 置于蒸馏水 (20ml) 中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。在 75°C 持续搅拌溶液 1 小时。然后在 6 小时内 70-75°C 下滴加含有 PBO/SOITEM(96/4, 0.93g) 和 α 氯氰菊酯 (0.36g) 的 2-丙醇溶液 (25ml)。混合物在 75°C 下继续搅拌 18 小时, 然后搅拌 2 小时使得混合物冷却到室温, 保持静止 3 小时。油相被移出, 被覆盖的溶液被真空干燥, 基于氯氰菊酯的制剂作为干渣被获得。

[0070] 例 12

[0071] 制备基于氯氰菊酯的制剂

[0072] β -环糊精 (1g) 置于蒸馏水 (20ml) 中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。在 75°C 持续搅拌溶液 1 小时。溶液被冷却到 50°C, 然后在 6 小时内 70-75°C 下滴加含有 PBO/SOITEM(98/2, 0.26g) 和 α 氯氰菊酯 (0.11g) 的 2-丙醇溶液 (25ml)。混合物在 50°C 下继续搅拌 18 小时, 然后搅拌 2 小时使得混合物冷却到室温, 保持静止 3 小时。固体 (4%) 被滤出, 包括包合络合物的溶液被真空干燥, 基于氯氰菊酯的制剂作为干渣被获得。

[0073] 在这样的干渣中 PBO/氯氰菊酯比例是大约 4/1 [$^1\text{H NMR(DMSO-d}_6\text{)}$ 分析] 同时 β -环糊精的重量百分比量是大约 73% [$^1\text{H NMR(DMSO-d}_6\text{)}$ 分析]。

[0074] 例 13

[0075] 制备基于酮康唑的制剂

[0076] 制剂制备基于例 6, 开始于 2g β -环糊精、0.53g PBO/SOITEM(98/2) 和 0.06g 酮康唑。

[0077] 例 14

[0078] 制备基于氯氰菊酯的制剂

[0079] β -环糊精 (1g) 置于蒸馏水 (20ml) 中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双

口烧瓶中。在 75°C 持续搅拌溶液 1 小时。溶液被冷却到 50°C，然后在这个温度下在 6 小时内滴加含有 PBO/SOITEM(98/2, 0.26g) 和 α 氯氰菊酯 (0.11g) 的 2-丙醇溶液 (50ml)。混合物在 50°C 下继续搅拌 90 分钟，然后搅拌 90 分钟使得混合物冷却到室温，保持静止 1 小时。固体 (4%) 倍滤出，分离的溶液被真空干燥，基于氯氰菊酯的制剂作为干渣被获得。

[0080] Example 15

[0081] 制备基于除虫菊提取物的制剂

[0082] β -环糊精 (2g) 置于蒸馏水 (20ml) 中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。在 75°C 持续搅拌溶液 1 小时。溶液被冷却到 50°C，然后在 6 小时内在 70-75°C 下滴加含有 PBO/SOITEM(98/2, 0.53g) 和 25% 重量比的除虫菊提取物 (0.70g) 的 2-丙醇溶液 (25ml)。混合物在 75°C 下继续搅拌 18 小时，然后搅拌 2 小时使得混合物冷却到室温，保持静止 3 小时。固体被滤出，覆盖的溶液被真空干燥，基于除虫菊提取物的制剂作为干渣被获得。

[0083] 例 16

[0084] 制备基于氯氰菊酯的制剂

[0085] β -环糊精 (5g) 置于蒸馏水 (50ml) 中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。在 80°C 持续搅拌溶液 1 小时。然后在 6 小时内在 75°C 下滴加含有 PBO/SOITEM(98/2, 2.24g) 和 α 氯氰菊酯 (0.91g) 的 2-丙醇溶液 (63ml)。混合物在 75°C 下继续搅拌 18 小时，然后搅拌 2 小时使得混合物冷却到室温，保持静止 3 小时。油相被移出，被覆盖的溶液被真空干燥，基于氯氰菊酯的制剂作为干渣被获得。

[0086] 在干渣中 PBO/cypermethrin 比例大约是 11[a' H NMR(DMSO-d6) 分析] 同时 β -环糊精的重量比大约是 75% [' H NMR(DMSO-d6)]。

[0087] Example 17

[0088] 制备基于氯氰菊酯的制剂

[0089] β -环糊精 (50g) 置于蒸馏水 (500ml) 中在 75°C 下导入设有冷却器和氮气出口的双口烧瓶中。在 80°C 持续搅拌溶液 1 小时。然后在 6 小时内在 70-75°C 下滴加含有 PB80EC-NF(42.7g) 和 α 氯氰菊酯 (9.15g) 的 96% 乙醇溶液 (625ml)。混合物在 70°C 下继续搅拌 18 小时，然后搅拌 2 小时使得混合物冷却到室温，保持静止 3 小时。油相被移出，被覆盖的溶液被真空干燥，基于氯氰菊酯的制剂作为干渣被获得。

[0090] 在干渣中 PBO/cypermethrin 比例大约是 2.8[a' H NMR(DMSO-d6) 分析] 同时 β -环糊精的重量比大约是 60% [' H NMR(DMSO-d6)]。

[0091] 例 18

[0092] 死亡率分析

[0093] 对于烟粉虱类 (*Bemisia Tabaci strain*) (生理小种) (银叶粉虱) 来实施如例 4 所述的死亡率分析。

[0094] 使用如例 16 所述的制剂，溶解于 10ml 展着剂 Agral 90。结果显示在表 1 中。数据是溶解在 10ml Agral 90 的 α 氯氰菊酯和安慰剂 (10ml Agral 90) 作为对照。在所有试验中、浓度指的是活性物质的量。

[0095] Table 1.

[0096]

产品	浓度 (% w/v)	48 小时后存活昆虫数量 / 总昆虫数量	死亡率 %
例 16 的制剂	0.1	0/60	100
例 16 的制剂	0.01	0/14	100
例 16 的制剂	0.001	0/16/	100
例 16 的制剂	0.0001	20/22	9
安慰剂	---	31/31	0
α 氯氰菊酯	0.1	4/12	67
α 氯氰菊酯	0.01	22/27	19

[0097] 例 19

[0098] 死亡率分析

[0099] 对于棉蚜类 (*Aphis gossypii*) 来实施如例 4 所述的死亡率分析。

[0100] 使用如例 10 所述的制剂, 溶解于 10ml 展着剂 Agral 90。结果显示在表 2 中。数据是溶解在 10ml Agral 90 的氰戊菊酯和安慰剂 (10ml Agral 90) 作为对照。在所有试验中、浓度指的是活性物质的量

[0101] 表 2.

[0102]

产品	浓度 (% w/v)	24 小时后存活昆虫数量 / 总昆虫数量	死亡率 %
例 10 的制剂	0.2	0/10	100
例 10 的制剂	0.0671	0/10	100
例 10 的制剂	0.02	2/10	80
例 10 的制剂	0.002	3/10	970
安慰剂	---	10/10	0

氰戊菊酯	0.2	6/10	40
氰戊菊酯	0.02	8/10	20
氰戊菊酯	0.002	10/10	0

[0103] 例 20

[0104] 死亡率分析

[0105] 对于 *Heicoverpa Armigera* (棉铃虫) 实施如例 4 所述死亡率分析。

[0106] 使用如例 17 所述的制剂, 溶解于 10ml 展着剂 Agral 90。结果显示在表 3 中。数据是溶解在 10ml Agral 90 的 α 氯氰菊酯和溶解在 10ml Agral 90 的 α 氯氰菊酯 / 胡椒丁醚混合物 (胡椒丁醚相对于 α 氯氰菊酯含量是 0.2%) 作为对照。在所有试验中、浓度指的是活性物质的量

[0107] 表 3.

[0108]

产品	浓度 (%w/v)	24 小时后存活昆虫数量/总昆虫数量	死亡率%
例 17 的制剂	0.001	0/10	100
例 17 的制剂	0.0005	0/10	100
α 氯氰菊酯	0.001	6/10	60
α 氯氰菊酯	0.0005	4/10	40
α 氯氰菊酯/ 胡椒丁醚	0.001	9/10	90
α 氯氰菊酯/ 胡椒丁醚	0.0005	7/10	70