

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A01N 53/02 (2006.01)

A01N 25/06 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02142606.6

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250082C

[22] 申请日 2002.9.12 [21] 申请号 02142606.6

[30] 优先权

[32] 2001.9.14 [33] JP [31] 279522/01

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 岩崎智则 松永忠功

审查员 张家祥

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 刘 玥

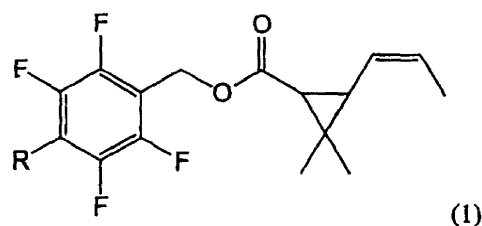
权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

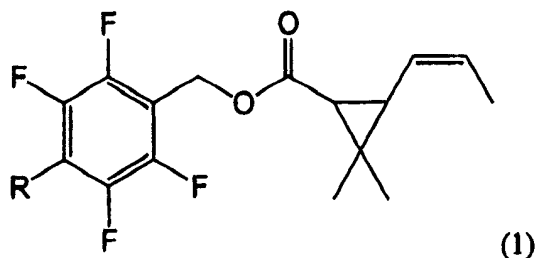
杀虫方法及应用

[57] 摘要

提出了一种杀虫方法及其应用。该方法为在建筑结构或家居物件的表面施用一种由化学式(1)代表的四氟苄基酯类化合物: 其中的 R 代表甲基基团或甲氧基甲基基团。



1. 一种防治室内环境中的害虫的方法，该方法包括在帘的表面喷洒  $1 - 500\text{mg}/\text{m}^2$  的由化学式 (1) 代表的四氟苄基酯类化合物：



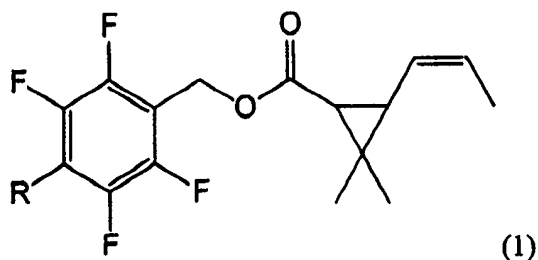
5

其中 R 代表甲基基团或甲氧基甲基基团。

2. 权利要求 1 的方法，包括在帘的表面喷洒一种气雾剂组合物，这种气雾剂组合物包括由化学式 (1) 代表的四氟苄基酯类化合物、一种抛射剂和一种沸点为  $30 - 210^\circ\text{C}$  的溶剂。

10

3. 化学式 (1) 代表的四氟苄基酯类化合物用于帘表面上的杀虫的用途；



其中的 R 代表甲基基团或甲氧基甲基基团。

15

## 杀虫方法及应用

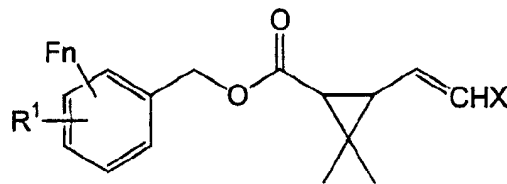
## 技术领域

5 本发明涉及杀虫的方法和应用。

## 背景技术

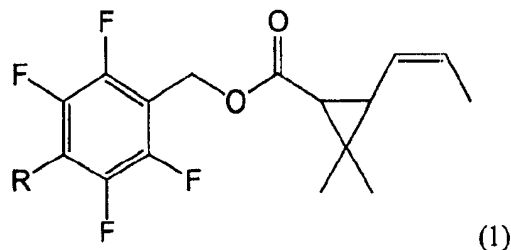
众所周知，为持久地杀灭室内的飞翔害虫，可用电器装置将杀虫活性化合物直接施于飞翔害虫，或者将杀虫活性化合物分散在室内环境中。若向飞翔害虫直接施加杀虫活性化合物，则需时时使用杀虫活性化合物，只要飞翔害虫进到室内就需反复施加杀虫活性化合物。若将杀虫活性化合物分散在室内环境中，通常需要持续地开动电器装置。

15 美国专利(USP) 6, 225, 495 描述了下面这个化学式代表的四氟苄基酯类化合物



## 发明内容

20 本发明提供防治室内环境中的害虫的方法以及化学式(1)代表的四氟苄基酯类化合物的用途



其中 R 代表甲基基团或甲氧基甲基基团。

该方法包括将化学式(1)代表的一种四氟苄基酯类化合物施用 in 建筑

结构的表面或者家居物件的表面上。

### 本发明的最佳实施方式

本发明的方法包含了化学式(1)代表的四氟苜基酯类化合物。这些  
5 四氟苜基酯类化合物可按美国专利(USP)6,225,495 描述的方法生  
产。这些四氟苜基酯类化合物包括其各种具有杀虫活性的异构体,例  
如它们的光学异构体或几何异构体。四氟苜基酯类化合物的这类异构  
体的例子包括基于环丙烷环部分上的2个不对称碳原子的光学异构体  
(R,S),基于其中C=C双键的几何异构体(E,Z)等等。此外,四氟苜基  
10 酯类化合物还有既有光学异构又有几何异构的异构体。

本发明的方法中,化学式(1)代表的这类四氟苜基酯类化合物被施  
用在建筑结构的表面或者家居物件的表面上。典型地是用这类四氟苜  
基酯类化合物浸渍建筑结构的表面或者家居物件的表面。浸渍后所施  
用的这类四氟苜基酯类化合物在室温下可自动蒸发,于是这种蒸发的  
15 杀虫化合物可以防治飞翔的害虫。在施用四氟苜基酯类化合物时,可  
以用一种四氟苜基酯类化合物,或用几种四氟苜基酯类化合物的混合  
物,或用四氟苜基酯类化合物的异构体的混合物。

建筑结构可以是建筑物的固定部分,通常构成建筑物的室内部  
分。建筑结构的例子包括天花板,内墙,梁柱,ranma(两个房间之间  
20 滑动隔板上面的一种装饰幕布),窗户,橱柜,地板,门等等。建筑物  
包括房屋,写字楼,公寓建筑等等。将四氟苜基酯类化合物施用于建  
筑结构的表面时,可以将这些四氟苜基酯类化合物施用在建筑结构的  
油漆面上,内墙的墙纸上,天花板的石膏面上,地板上铺的地毯上以  
及地砖上等等。

25 家居物件通常指较长时间(例如至少一个月)放置在室内的可移动  
的家具。这些家居物件通常可以移进和移出建筑物的房间,可以是布  
制的,木制的,塑料的,金属的等等。这些家居物件的例子包括帘,  
窗帘,家具(圈手椅,杂物架,卤光灯,书桌,椅子,kakemono(一种  
卷帘或挂画),noren(一种大布帘),百叶窗,钢琴,瓶饰,小地毯等  
30 等)。在向家居物件的表面施用时,可将这些杀虫化合物施用在这些家  
居物件的油漆上,木质家具的表面装饰物上等等。

当将这些四氟苜基酯类化合物施用在建筑结构或家居物件的表面

时, 可用各种剂型的四氟苄基酯类化合物, 例如气雾剂, 油剂, 水基液体制剂, 烟雾剂, 加热设备 (heating device) 剂型, 喷洒装置 (blowing device) 剂型等等。若用气雾剂型, 可将气雾剂直接或间接地喷在建筑结构或家居物件的表面。若用油剂或水基液体制剂剂型, 可将这两种剂型直接分散在建筑结构或家居物件的表面, 例如用5 刷子或梳子 (comb) 涂刷。若用烟雾剂或“烟炮 (total release aerosol)”剂型, 可将烟雾剂或“烟炮”剂型间接地施于建筑结构或家居物件的表面。此种情况下烟雾剂或“烟炮”是在密闭的房间中启用, 使杀虫化合物分散到房间的空气中, 降落并附着 (settle) 在10 建筑结构或家居物件的表面。一般情况下在施用烟雾剂或“烟炮”剂剂后 2-3 小时就足以使其中的杀虫化合物降落并附着在建筑结构或家居物件的表面了。烟雾剂或“烟炮”一般是在房间里无人的情况下施用。

施用四氟苄基酯类化合物时, 通常要使有效杀虫剂量的四氟苄基酯类化合物施用在建筑结构或家居物件的表面来施用四氟苄基酯类化合物。这个施用量一般是每立方米施用空间施用 0.1-1000 mg 或 1-500 mg 四氟苄基酯类化合物至建筑结构或家居物件的表面。在室温下这个15 剂量一般足以挥发出有效量的四氟苄基酯类化合物来防治飞翔害虫。

四氟苄基酯类化合物在其各种剂型中有含量为 0.001%~30% (重量) 的至少一种四氟苄基酯类化合物, 这里所说的百分重量指以该制剂的总重量为基础计。20

气雾剂剂型中一般除四氟苄基酯类化合物外还有抛射剂。在这种气雾剂中有含量为 0.001%~20% (重量) 的至少一种四氟苄基酯类化合物, 这里所说的百分重量指以该制剂的总重量计。

作为气雾剂组合物中的抛射剂, 能被提到的化合物的沸点都在 25 25 ℃或低于 25℃, 它们能够使气雾剂型成为均质的混合物状态。这些抛射剂包括氟代烃类, 例如 1,1-二氟乙烷 (沸点 25.0℃) 和 1,1,1,2-四氟乙烷 (沸点-26.2℃), 二甲醚 (沸点-24.8℃), 丙烷 (沸点-42.1℃), 正丁烷 (沸点-0.5℃), 异丁烷 (沸点-12℃) 等等, 以及它们的混合物。

气雾剂型中抛射剂的量至少应可使四氟苄基酯类化合物有效地喷洒到建筑结构或家居物件的表面。气雾剂型中抛射剂的这个量至少为 20% (重量) 或 20%~99.999% (重量), 这里所说的百分重量以气雾剂的总重量计。30

如果需要的话，可以加入一种溶剂，这个溶剂的沸点在 1 个大气压下为 30℃ ~ 210℃。优选的溶剂的沸点在 1 个大气压下为 30℃ ~ 120℃，更优选的溶剂的沸点在 1 个大气压下为 30℃ ~ 100℃。当一种溶剂的沸点为 30℃ ~ 210℃时，意味着生成这种溶剂的所有成分的沸点范围基本上都在 30℃ ~ 210℃。当气雾剂型中使用混合溶剂时，一般该气雾剂型的沸点范围就是上述沸点范围内的溶剂的各自沸点的综合。

进一步，气雾剂型优选使用能使该气雾剂型成为均质混合物的一种溶剂。当气雾剂型为均质混合物时，该气雾剂型可以呈溶液状态，而不是水层和油层分离的状态、乳化状态或悬浮状态。但是气雾剂型也可以呈水层和油层分离的状态、乳化状态或悬浮状态。

这类溶剂的例子有包括水(沸点 100℃)，正丁醇(沸点 117.9℃)，仲丁醇(沸点 99.5℃)，叔丁醇(沸点 82.3℃)，正丙醇(沸点 97.2℃)，异丙醇(沸点 82.4℃)，乙醇(沸点 78.3℃)，己烷(沸点 69℃)，庚烷(沸点 98.4℃)，二甲基戊烷(沸点 60℃)，2,2-二甲基丁烷(沸点 50℃)，辛烷(沸点 125℃)，壬烷(沸点 149.5℃)，癸烷(沸点 174℃)，十一烷(沸点 195.9℃)，IP1620 (Idemitsu 石油化学公司，异链烷烃溶剂，沸点 166℃ ~ 202℃)，IP1016 (Idemitsu 石油化学公司，异链烷烃溶剂，沸点 73℃ ~ 140℃) 等等。在提供水基气雾剂型的均质混合物中也可加入一种醇(例如异丙醇)作为溶剂。

应用时，气雾剂型中溶剂的量为 79.9999%(重量)或更少，优选的溶剂量为 5-60%(重量)，这里所说的百分重量以气雾剂制剂的总重量计。

这些剂型可以用常规的方法来制取。例如，气雾剂型的制备方法如下：将一种四氟苄基酯化合物加到气雾罐中。如果需要，将一种溶剂、另一种具杀虫活性的化合物、驱动剂 (repellant)、增效剂和/或稳定剂也加到这个气雾罐中。给气雾罐装上气雾阀 (valve)，然后将抛射剂通过阀压入气雾罐。摇动气雾罐使内容物混合均匀，并给气雾罐装上一个传动装置 (actuator)。

油剂剂型可按未经审查过的日本专利 Hei 6-316503 描述的方法制备。

水基液态剂型可按未经审查过的日本专利 Hei 6-9305 描述的方法制备。

烟雾剂剂型可按未经审查过的日本专利 Hei 5-294803 描述的方法制备。

加热装置剂型可按审查过的日本专利 Hei 2-533332 描述的方法制备。

- 5 喷洒装置剂型可按未经审查过的日本专利 Hei 11-92303 描述的方法制备。

飞翔害虫包括不卫生飞虫和骚扰性飞虫。这里特别提到的不卫生害虫有苍蝇，例如家蝇 (*Musca domestica*) 和粪蝇 (*Muscina stabulans*)，蚊虫，例如淡色库蚊 (*Culex pipiens pallens*)，三带喙库蚊 (*Culex tritaeniorhynchus*)，致倦库蚊 (*Culex quinquefasciatus*)，白纹伊蚊 (*Aedes albopictus*) 等等。特别提到的骚扰性害虫包括蠓 (*Chironmidae*)，毛蠓 (*Psychodidae*)，蚂蚁 (*Formicidae*)，胡蜂 (*Vespidae*)，蜜蜂等等。

## 15 实施例

### 制剂实施例 1

将 1 克 (1g) 2,3,5,6-四氟-4-甲氧基甲基苄基 (1R)-反-3-(1-丙烯基 (Z/E = 8/1))-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (以下简称化合物 A) 和 69g IP 1620 (Idemitsu 石油化学公司，异链烷烃溶剂，沸点 166℃ ~ 202℃) 加到一个气雾罐中。给气雾罐装上气雾阀后，将 30g 抛射剂二甲醚压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容物。给气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾制剂 1。

### 制剂实施例 2-7

25 将“化合物 A”按表 1 所列的量加到一个气雾罐中。给气雾罐装上气雾阀后，按表 1 所列的量将抛射剂二甲醚压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容物。给气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾制剂 2-7。

表 1

气雾剂编号	化合物 A 用量(g)	二甲醚用量(g)
2	0.025	99.975
3	0.05	99.95
4	0.1	99.9
5	0.2	99.8
6	0.5	99.5
7	1	99

## 制剂实施例 8

在一个气雾罐中加入 5 克 (5g) 化合物 A。给气雾罐装上气雾阀后，  
 5 将 95g 抛射剂二甲醚压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容物。给  
 气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾剂 8。

## 制剂实施例 9-36

按表 2 和表 3 所列的量在一个气雾罐中加入化合物 A 和一种溶剂。  
 10 溶剂选自 IP 1620 (Idemitsu 石油化学公司, 异链烷烃溶剂, 沸点 166  
 ℃ ~ 202℃), IP1016 (Idemitsu 石油化学公司, 异链烷烃溶剂, 沸点  
 73℃ ~ 140℃), 异丙醇和己烷。给气雾罐装上气雾阀后, 按表 2 和表 3  
 所列的量将抛射剂二甲醚压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容  
 物。给气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾剂 9-36。

15

表 2

气雾制剂编号	化合物 A 用量(g)	溶 剂		抛 射 剂	
		类 型	量 (g)	类 型	量 (g)
9	0.025	IP 1620	49.975	二甲醚	50
10	0.05	IP 1620	49.95	二甲醚	50
11	0.1	IP 1620	49.9	二甲醚	50
12	0.2	IP 1620	49.8	二甲醚	50
13	0.5	IP 1620	49.5	二甲醚	50
14	1	IP 1620	49	二甲醚	50
15	5	IP 1620	45	二甲醚	50
16	0.025	IP 1016	49.975	二甲醚	50
17	0.05	IP 1016	49.95	二甲醚	50
18	0.1	IP 1016	49.9	二甲醚	50
19	0.2	IP 1016	49.8	二甲醚	50
20	0.5	IP 1016	49.5	二甲醚	50
21	1	IP 1016	49	二甲醚	50
22	5	IP 1016	45	二甲醚	50
23	0.025	异丙醇	49.975	二甲醚	50
24	0.05	异丙醇	49.95	二甲醚	50
25	0.1	异丙醇	49.9	二甲醚	50
26	0.2	异丙醇	49.8	二甲醚	50
27	0.5	异丙醇	49.5	二甲醚	50
28	1	异丙醇	49	二甲醚	50
29	5	异丙醇	45	二甲醚	50

表 3

气雾制剂编号	化合物 A 用量(g)	溶 剂		抛 射 剂	
		类型	量 (g)	类型	量 (g)
30	0.025	己烷	49.975	二甲醚	50
31	0.05	己烷	49.95	二甲醚	50
32	0.1	己烷	49.9	二甲醚	50
33	0.2	己烷	49.8	二甲醚	50
34	0.5	己烷	49.5	二甲醚	50
35	1	己烷	49	二甲醚	50
36	5	己烷	45	二甲醚	50

### 制剂实施例 37-73

用 LPG 代替二甲醚，像制剂实施例 37-73 一样制备气雾制剂 1-36。

### 制剂实施例 74

将 2.67g 化合物 A 溶解在 97.33g IP 1620 (Idemitsu 石油化学公司，异链烷烃溶剂，沸点 166℃ ~ 202℃) 中制成油剂剂型。将 3.6g 此油剂加到一个气雾罐内。给气雾罐装上气雾阀后，将 8.4g LPG 和二甲醚的液化抛射气混合物压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容物。给气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾制剂 74。

### 制剂实施例 75

将 0.025g 化合物 A 和 49.975g 水与异丙醇 (w/w = 1/1) 溶剂混合物加到一个气雾罐中。给气雾罐装上气雾阀后，将 50g 二甲醚压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容物。给气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾制剂 75。

### 制剂实施例 76

将 1 克 (1g) 2,3,5,6-四氟-4-甲基苜基 (1R)-反-3-(1-丙烯基 (Z/E = 8/1))-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (以下简称化合物 B) 和 69g IP 1620 (Idemitsu 石油化学公司，异链烷烃溶剂，沸点 166℃ ~ 202℃)

加到一个气雾罐中。给气雾罐装上气雾阀后，将 30g 抛射剂二甲醚压入气雾罐中。充分摇匀气雾罐中的内容物。给气雾罐装上一个传动装置便制成了气雾制剂 76。

5 制剂实施例 77-82

用化合物 B 代替化合物 A，就像制剂实施例 2-7 那样制备气雾制剂 77-82。

制剂实施例 83-151

10 用化合物 B 代替化合物 A，就像制剂实施例 8-75 那样制备气雾制剂 83-151。

比较实施例 1

15 用右旋炔戊菊酯代替化合物 A，就像制剂实施例 7 那样生成对比气雾制剂 1。

比较实施例 2

用氯菊酯代替化合物 A，就像制剂实施例 7 那样生成对比气雾制剂 2 的产品。

20

试验实施例 1

在  $5.8\text{ m}^3$  的实验小屋(内部尺寸:宽 1.8 m, 进深 1.8 m, 高 1.8 m, 四个墙面中有一面为玻璃)内, 距地面 140 cm 高的玻璃窗子上悬挂一个  $1\text{ m}^2$  的尼龙窗帘并呈打开状。从距尼龙窗帘 20 cm 处将气雾制剂 7 均匀而直接地向窗帘喷射 6 秒钟。喷出的气雾制剂 7 的量用气雾组合物 7 的总量在喷射气雾制剂 7 前后的差值来确定。接下来用排风扇给实验小屋排风 10 分钟。然后关闭并封好进口。第二天(一天后), 第二次给实验小屋排风 10 分钟后, 将 20 只雌雄家蝇放入实验小屋中。在给定时间内定时观察被击倒的家蝇数。进而, 在喷洒气雾制剂 7 的 2 天后和在喷洒气雾制剂 7 的 3 天后, 分别给实验小屋进行第三次和第四次排风, 使实验小屋中的家蝇都被清空。第四次排风后, 第二次将 20 只雌雄家蝇放入实验小屋中。在给定时间内定时观察被击倒的家蝇

25

30

数。根据击倒的家蝇数，可计算出喷药后第一天和第三天家蝇的半数击倒时间(KT<sub>50</sub>)。

进而，用气雾制剂 83、对比气雾制剂 1 和对比气雾制剂 2 将上述试验各重复一次。

5 结果列在下面的表 4 中。

表 4

	喷药量 (g)	KT <sub>50</sub> 值 (分)	
		1 天后	3 天后
气雾制剂实施例 7	3.2	2.5	3.3
气雾制剂实施例 83	3.3	3.2	5.0
对比气雾制剂 1	3.5	9.6	> 20
对比气雾制剂 2	3.4	> 20	> 20

10 上述表 4 的结果表明，气雾制剂 7 和 83 在喷洒所述气雾制剂 7 和 83 的 3 天后起到了击倒作用。而且，上述表 4 的结果也表明，对比气雾制剂 1 和 2 在喷洒所述 1 和 2 的 3 天后没有起到充分的击倒作用。

#### 试验实施例 2

15 用气雾制剂 1, 8, 14, 15, 21, 22, 28, 29, 35, 36, 76, 82, 88, 89, 96, 97, 103, 104, 110 和 111 中的任何一种代替气雾制剂 7 或 83, 按试验实施例 1 所述方法都可以产生击倒作用。