

[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 03154441. X

[51] Int. Cl.

A01N 53/00 (2006.01)

A01N 25/18 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100482076C

[22] 申请日 2003.9.28 [21] 申请号 03154441. X

[30] 优先权

[32] 2002.10.2 [33] JP [31] 289618/2002

[32] 2003.9.8 [33] JP [31] 315524/2003

[73] 专利权人 大日本除虫菊株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 胜田纯郎 南手良裕 中山幸治

[56] 参考文献

JP2001316212A2 2001.11.13

JP64-90101A 1989.4.6

GB2097384A 1982.11.3

US4939172A 1990.7.3

JP62-48660B 1989.10.15

JP11-103750A 1999.4.20

CN86101408A 1986.9.17

审查员 徐 利

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 8 页

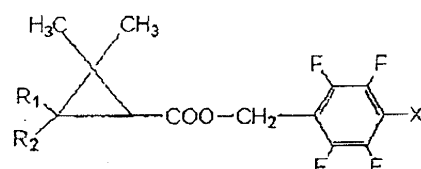
[54] 发明名称

驱蝇线香

[57] 摘要

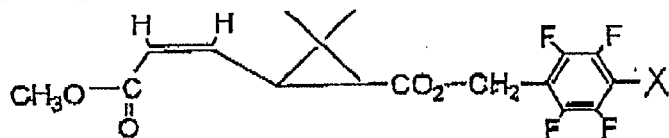
本发明提供薰烟时的挥发率以及杀虫效力优异且实用的驱蝇线香。本发明提供的驱蝇线香，含有 0.1 ~ 1.0 重量% 选自 5-炔丙基-2-呋喃甲基 (+)-顺, 反-菊酸酯以及通式(I) (式中, R_1 为氢原子或者甲基, 当 R_1 为氢原子时, R_2 表示 3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基, 当 R_1 是甲基时, R_2 也表示甲基。另外, X 表示氢原子、氟原子、甲氧基甲基或者炔丙基。) 表示的氟取代的苄基醇酯化合物中的 1 种或者 2 种或以上作为有效成分, 优选再与 1 种或者 2 种或以上沸点在 250℃ 或以上的二叔丁基-苯酚类稳定剂混合。

[化 1]



1.一种驱蝇线香，其特征在于含有 0.1~1.0 重量%选自通式 (I) 表示的氟取代的苄基醇酯化合物中的 1 种或者 2 种或以上作为有效成分，

[化 1]



式中，X 表示甲氧基甲基或者炔丙基，

将 1 种或者 2 种或以上沸点在 250℃ 或以上的二叔丁基-苯酚类稳定剂，以相对于上述有效成分 0.1~2.0 倍量与有效成分一起混合。

2.权利要求 1 中记载的驱蝇线香，特征在于在通式 (I) 的氟取代的苄基醇酯化合物中，环丙烷羧酸部分为 1R，顺式结构，双键具有 Z 配置。

驱蝇线香

技术领域

本发明涉及驱蝇线香的改良。

背景技术

薰蚊香，作为驱除蚊的成虫用的杀虫剂，早在 100 年以前就被亲睐，作为其有效成分，(±)-2-烯丙基-3-甲基-环戊-2-烯-1-酮-4-基(+)-顺，反-菊酸酯（以下称为强力毕那命（ピナミンフォルテ）（Pynaminforte））及其立体异构体，例如エスバイオスリン(Esbiothrin)和エスビオール(Esbiol)等菊酸酯化合物，由于其加热蒸发性和热稳定性，现在正被广泛使用。另一方面，对于苍蝇，虽然在城市出现减少，但是在渔村、水产品加工厂、垃圾处理厂和畜舍、鸡舍等周边一直以来令人苦恼。作为苍蝇产生源的对策，除了使用乳剂、油剂、粉剂等杀虫剂之外，一般家庭普遍使用驱除成虫用的气溶胶，但是存在所谓是一次性的缺乏持续性效果的缺点。因此，希望开发一种驱蝇线香，即作为空间处理剂的，并且效果持续数小时，进而扩散性要好、即使在开放的地方也有有效的线香型。

薰蚊香为使用一根火柴即可长时间的保持空间处理、直至燃尽，效力稳定、非常合理的杀虫方式。薰蚊香的有效成分自距离燃烧部分数 mm 的 200~250℃附近的部位挥发，该温度与电蚊香的发热体温度(120~170℃)相比要高出几分。已知即使在目前含有强力毕那命的线香中不添加稳定剂，有效成分的挥发率也可达到 60~80%，但是对于苍蝇的效力弱，即使提高线香中的有效成分浓度，也很难适用于驱蝇线香。

本发明者们选择市售的拟除虫菊酯中蒸汽压最高的烯炔菊酯(Empenthrin)作为有效成分，已经开发了含有其的驱蝇线香（专利第 3001169 号公报），但是不但成本上不利，而且挥发性过高，在制造时的干燥工序中难免有损失。因此，选定最适合驱蝇线香的有效成分是一个重

要的课题,例如在特开平 10-203905 号公报中公开了以 2-烯丙基-3-甲基-环戊-2-烯-1-酮-4-基-2, 2, 3, 3-四甲基环丙烷羧酸酯作为有效成分的驱蝇线香,但是未必是令人满意的产品。

发明内容

本发明的目的在于以线香形式,选择对于苍蝇当然还有蚊子比目前的强力毕那命线香具有更高杀虫效果的有效成分,提供含有该成分的有用的驱蝇线香。

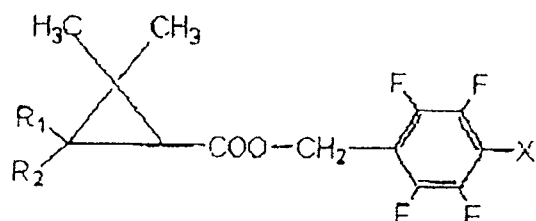
为了解决上述课题,本发明者们着眼于 5-炔丙基-2-呋喃甲基(+)-顺,反-菊酸酯(以下称为 d-炔呋菊酯)以及通式(I)表示的化合物相对于苍蝇的杀虫效力及其蒸汽压位于上述烯炔菊酯和强力毕那命之间,尝试了将通式(I)表示的化合物用于驱蝇线香。还有,通式(I)表示的化合物在特开昭 57-165343 号公报、特公昭 62-48660 号公报和特公平 7-29989 号公报中被公开,其中虽然记载了薰蚊香的实施例,但是有关驱蝇线香的技术构思一点没有叙述。而且,发现含有上述化合物的驱蝇线香显示高的杀蝇效力,不仅成本上有利,而且化合物所具有的适度的挥发性不会产生制造时的损失,而且在线香使用时具有高扩散性。

另外,本发明者们为了提高上述化合物的挥发性能,在研究各种稳定剂时,发现通过以相对于上述有效成分 0.1~2.0 倍量混合 1 种或 2 种或以上沸点在 250℃ 或以上的二叔丁基-苯酚类稳定剂,不仅经时稳定性而且熏烟时的稳定性也显著增强,对于挥发性能的提高有贡献,从而完成了本发明。

即,本发明采用如下构成。

(1) 一种驱蝇线香,含有 0.1~1.0 重量%选自 d-炔呋菊酯以及通式(I)

[化 1]



(式中, R_1 为氢原子或者甲基, 当 R_1 为氢原子时, R_2 表示 3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基, 当 R_1 是甲基时, R_2 也表示甲基。另外, X 表示氢原子、氟原子、甲氧基甲基或者炔丙基。) 表示的氟取代的苄基醇酯化合物中的 1 种或者 2 种或以上作为有效成分。

(2) (1) 中记载的驱蝇线香, 其中在通式 (I) 中 R_1 为氢原子、 R_2 为 3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基的氟取代的苄基醇酯化合物中, 环丙烷羧酸部分为 1R, 顺式结构, 双键具有 Z 配置。

(3) (1) 或者 (2) 中记载的驱蝇线香, 其中将 1 种或者 2 种或以上沸点在 250℃ 以上的二叔丁基-苯酚类稳定剂, 以相对于上述有效成分 0.1~2.0 倍量与有效充分一起混合。

本发明选择 1 种或者 2 种或以上选自 d-炔呋菊酯以及通式 (I) 的化合物作为有效成分, 优选通过与特定的稳定剂混合, 提供薰烟时的挥发率以及杀虫效力极其优异并且实用的驱蝇线香。

具体实施方式

在本发明中, 作为有效成分除了 d-炔呋菊酯之外, 还使用通式 (I) 的化合物。如果例示通式 (I) 的化合物, 则如下。

化合物 (A): 2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基) 环丙烷羧酸酯、

化合物 (B): 2, 3, 4, 5, 6-五氟苄基-2, 2-二甲基-3-(3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基) 环丙烷羧酸酯、

化合物 (C): 4-甲氧基甲基-2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基) 环丙烷羧酸酯、

化合物 (D): 4-炔丙基-2, 3, 5, 6-四氟苄基-2, 2-二甲基-3-(3-甲氧基-3-氧代-1-丙烯基) 环丙烷羧酸酯。

在这些化合物中, 基于环丙烷羧酸部分的不对称碳和双键, 存在立体异构体, 各种活性体、外消旋体、任意混合物中的任何一种均包含在本发明中, 但是优选环丙烷羧酸部分为 1R, 顺式结构, 双键具有 Z 配置的立体异构体。

化合物(E): 2,3,5,6-四氟苄基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯、

化合物(F): 2,3,4,5,6-五氟苄基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯、

化合物(G): 4-甲氧基甲基-2,3,5,6-四氟苄基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯、

化合物(H): 4-炔丙基-2,3,5,6-四氟苄基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯。

还有,在化合物(E)或者化合物(H)中不存在立体异构体。

上述化合物与强力毕那命相比对于苍蝇具有较高的杀虫效力,在驱蝇线香中以0.1~1.0重量%、优选0.2~0.9重量%混合。如果不足0.1重量%,则得不到所希望的杀虫效果,另一方面即使超过1.0重量%混合,也不能确认效力格外增强。

另外,在上述化合物中当然也可以适当混合现有的拟除虫菊酯,例如、毕那命(ピナミン)、强力毕那命、生物烯丙菊酯(Bioallethrin)、エスバイオスリン(Esbiothrin)、エスビオル(Esbiol)、炔酮菊酯(Prallethrin)、烯炔菊酯(Empenthrin)或者四氟苯菊酯(Transfluthrin)等。

本发明的驱蝇线香特征在于选定d-炔呋菊酯以及通式(I)的化合物,作为稳定剂优选混合沸点在250℃或以上的二叔丁基-苯酚类稳定剂。例如,3-叔丁基-4-羟基苯甲醚和2-叔丁基-4-羟基苯甲醚之类的一叔丁基苯酚类稳定剂没有效果,另外对于N,N-二苯基-对苯二胺和苯基-β-萘胺之类的胺类稳定剂,效果也低。另外,沸点在250℃或以上的物质有效的理由,可认为是由于有效成分拟除虫菊酯在200~250℃附近挥发,而要求稳定剂本身在该温度下不挥发。

作为本发明中使用的稳定剂,可列举如下,但是并不局限于这些。

稳定剂A: 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、

稳定剂B: 2,2-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、

稳定剂C: 2,2-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、

稳定剂D: 4,4-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、

稳定剂E: 4,4-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、

稳定剂F: 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、

稳定剂 G: 2, 4-二叔丁基-丁基苯基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯。

还有, 在本发明中 1 种或者 2 种或以上的上述稳定剂, 以相对于 1 种或者 2 种或以上选自 d-炔呋菊酯以及通式 (I) 的化合物为 0.1~2.0 倍量混合, 但是当然也可以向其中混合磷酸酯类、胺类、有机硫类等现有的各种稳定剂。

本发明的驱蝇线香, 在上述有效成分组合物中, 如果需要可以添加增效醚、MGK-264、MGK-5026、S-421、リーセン 384 等增效剂。另外, 也可以适当添加除虫菊提取粕粉、木粉等助燃剂, 楠树粉(タブ粉)、淀粉、糊精、阿拉伯树胶、CMC 等糊剂, 作为着色剂的孔雀石绿和作为防霉剂的脱氢乙酸和 2, 4-二硝基苯酚, 除此之外还可以适当添加矿物性微粉末、聚乙二醇等, 可以按照常规方法制备驱蝇线香。

根据本发明, 通过选择 d-炔呋菊酯以及通式 (I) 的化合物作为有效成分, 优选的是混合特定稳定剂的效果, 当然对于苍蝇、即使对于蚊子也可以达到比现有的强力毕那命线香更高的杀虫效果, 可提供极其有用的驱蝇线香。

下面列举试验例以及实施例更详细地说明本发明, 但是只要不超出本发明的宗旨, 则不仅仅局限于这些。

实施例 1

使用下表所示的配方调制驱蝇线香, 研究薰烟时有效成分的挥发率、对于苍蝇成虫的杀虫效力。还有, 对于其他成分, 除了记载的成分以外, 还添加 20 重量%淀粉、0.2 重量%脱氢乙酸钠、15 重量%除虫菊提取粕粉以及木粉, 使得总量为 100 重量%。另外, 杀虫效力是以 1.2 重量%强力毕那命的线香为 1.0 的击倒效果的相对效力表示的。

表 1

		配方（重量％）				有效成分 挥发率（％）	杀虫 效力
		有效成分		稳定剂			
本 发 明	1	化合物（A）	0.1	—		68	2.6
	2	"	0.4	—		71	3.1
	3	"	0.4	A	0.6	82	3.8
	4	"	1.0	B	0.5	79	4.6
	5	化合物（B）	0.2	C	0.2	77	3.5
	6	"	0.7	—		73	1.2
	7	化合物（C）	0.5	D	0.3	83	3.9
				G	0.1		
	8	化合物（D）	0.3	A	0.5	80	3.7
	9	化合物（C）	0.2	—		72	3.4
		强力毕那命	0.6				
	10	d-炔呋菊酯	0.8	A	0.6	79	3.4
	11	化合物（F）	0.4	B	0.3	80	3.3
12	化合物（G）	0.3	A	0.1	78	4.5	
13	化合物（H）	0.5	C	0.2	77	4.0	
比 较 例	1	化合物（A）	0.05	—		67	0.7
	2	烯炔菊酯	1.2	A	0.4	74	2.2
	3	对照化合物 P *	1.3	A	0.5	75	2.3
	4	强力毕那命	1.2	—		67	1.0
	5	"	1.2	A	0.4	69	1.0
	6	"	2.4	A	0.4	68	1.1

*特开平 10-203905 号公报公开的 2-烯丙基-3-甲基-环戊-2-烯-1-酮-4-基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯

试验的结果, 可以确认含有 d-炔呋菊酯或者通式 (I) 化合物的驱蝇线香, 优选通过向其中以相对于上述化合物 0.1 倍量或以上混合二叔丁基-

丁基-苯酚类稳定剂,提高薰烟时有效成分的挥发率并且与强力毕那命线香(对照线香)相比显示出较高的杀虫效力。

与此相对,一般驱除苍蝇用的杀虫剂与驱除蚊子用的杀虫剂相比需要高浓度的药量。例如,像比较例2和比较例3那样,烯炔菊酯和对照化合物P,作为驱蝇线香的有效成分是有用的,但是必须为高浓度,所以未必是令人满意的产品。另外,对于含有强力毕那命的驱蝇线香,如比较例4~6中所示,即使再提高药量,也几乎不会增强对苍蝇的杀虫效力,但是在使用通式(I)的化合物A的情况下,可以确认在0.1~1.0重量%的范围内药量和杀虫效力相关,化合物的理化性质(特别是蒸汽压)适合于驱蝇线香。另外,在强力毕那命线香中几乎没有混合稳定剂的效果,与此相对本发明的驱蝇线香,通过混合特定的稳定剂可以提供杀虫活性更优良的线香,其实用性也极高。

实施例2

将0.4份化合物(A)和0.3份稳定剂A(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)与99.3份除虫菊提取粕粉、木粉、淀粉等线香用的基材均匀混合,按照公知的方法得到驱蝇线香。一卷(13g)这样的线香在6块榻榻米的房间里使用,测定有效成分的挥发率为79%,经过7个半小时的薰烟时间,可以完全防除苍蝇和蚊子。

实施例3

使用0.25份化合物(B)、0.2份四氟苯菊酯、0.1份稳定剂F[2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯]和0.3份MGK-264,按照实施例2制得驱蝇线香。将驱蝇线香放入悬挂的线香容器中,降至腰下在产生多数苍蝇的的畜舍里进行操作,经过约6小时,由苍蝇带来的烦恼没有了。

实施例4

使用0.8份d-炔炔菊酯、0.6份稳定剂A(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),

按照实施例 2 制得驱蝇线香。在靠近养猪场苍蝇侵入多的房屋中使用时，没有发现苍蝇侵入。

工业上的可利用性

本发明的驱蝇线香，由于薰烟时的挥发率以及杀虫效力优良，也可以作为薰蚊线香使用而极其实用，因此对于杀虫剂制造工业的发展将做出贡献。