



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103155935 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201110410254. 7

页.

(22) 申请日 2011. 12. 09

WO 2006068669 A1, 2006. 06. 29, 说明书第 1-94 页.

(73) 专利权人 沈阳科创化学品有限公司

CN 101014247 A, 2007. 08. 08, 说明书第 2、18、21-22 页.

地址 110144 辽宁省经济技术开发区细河九北街 17 号

审查员 汤怀武

(72) 发明人 李轲轲 宋玉泉 张国生 常秀辉 高亮 杨辉斌 李斌

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 周秀梅 何薇

(51) Int. Cl.

A01N 47/38(2006. 01)

A01N 43/56(2006. 01)

A01P 7/02(2006. 01)

A01P 7/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101646349 A, 2010. 02. 10, 权利要求 2.

CN 1988803 A, 2007. 06. 27, 说明书第 1-102

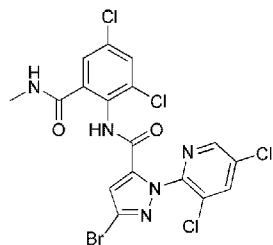
权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

二元杀虫剂组合物

(57) 摘要

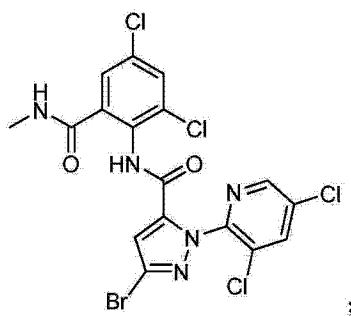
本发明公开了一种二元杀虫剂组合物, 活性组分一选自化合物 A, 活性组分二选自茚虫威或精茚虫威; 所述的化合物 A 具有如下结构:



。本发明的组合物具有增效

明显、延缓抗性等特点, 可用于防治多种害虫。

1. 一种二元杀虫剂组合物, 活性组分一选自化合物 A, 活性组分二选自茚虫威或精茚虫威; 所述的化合物 A 具有如下结构:



两种活性组分的重量份数比为 1:20 ~ 20:1。

2. 按照权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于: 可以按照需要制成乳油、悬浮剂、水分散性粒剂、水乳剂、微乳剂、可溶性液剂、可湿性粉剂或油悬浮剂。

3. 按照权利要求 2 所述的组合物, 其特征在于: 组合物中活性组分的累积含量在 0.5% -95% 之间。

4. 按照权利要求 3 所述的组合物, 其特征在于: 组合物中活性组分的累积含量在 1% -85% 之间。

5. 一种按照权利要求 1 所述的二元杀虫剂组合物控制玉米螟、甜菜夜蛾的用途。

6. 一种控制玉米螟、甜菜夜蛾的方法, 其特征在于: 将权利要求 1 所述的组合物以有效剂量施于需要控制的玉米螟、甜菜夜蛾或其生长的介质上。

## 二元杀虫剂组合物

## 技术领域

[0001] 本发明属于杀虫剂领域,涉及一种二元杀虫剂组合物。

## 背景技术

[0002] 杀虫剂在保护各种农作物、果树、蔬菜、园林绿化和观赏植物等免受害虫危害方面具有明显的作用。

[0003] 中国发明专利 CN 101333213A 公开了一种 1- 取代吡啶基 - 吡唑酰胺类化合物及其控制虫害和病害的用途,其中化合物 1.25(以下简称化合物 A) 可用于防治多种害虫,尤其是对鳞翅目害虫具有突出的防治效果。

[0004] 含有单一活性组分的杀虫剂,在害虫防治上连续使用,容易使害虫产生抗药性。通过两种活性组分的杀虫剂,按一定比例混配成混合组分,往往可以提高防效,减少有效成分的用量,节约成本,同时可以延缓害虫抗药性的产生。

[0005] 尽管现有技术中泛泛公开了化合物 A 或其同系物与其他杀虫剂混用可以产生附加的优点和效果,但含有化合物 A 的二元杀虫剂组合物的技术方案未见具体公开。

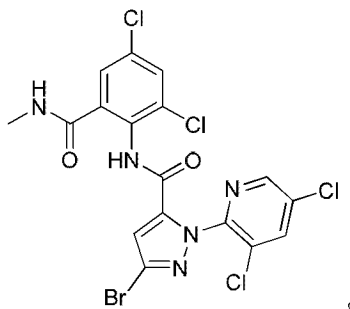
## 发明内容

[0006] 本发明目的在于开发一种含有化合物 A 的二元杀虫剂组合物,以满足农林和城市卫生领域防治害虫方面对杀虫剂效果日渐提高和品种不断更新的需求。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种二元杀虫剂组合物,活性组分一选自化合物 A,活性组分二选自茚虫威或精茚虫威;所述的化合物 A 具有如下结构:

[0009]



[0010] 本发明的二元杀虫剂组合物中两种活性组分的重量份数比为 1 : 99 ~ 99 : 1,优选为 1 : 20 ~ 20 : 1。

[0011] 室内生物活性测定显示出本发明的二元杀虫剂组合物具有很好的增效作用。组合物中的活性组分二既可以是茚虫威(即 S 异构体与 R 异构体的混合物)也可以是精茚虫威(100% S 异构体)。由于 R 异构体没有活性,当使用茚虫威作为活性组分二时,有效成分以 S 异构体计。

[0012] 本发明的组合物可以呈成品制剂形式提供。因此,本发明还包括一种制剂形式的杀虫剂组合物。以二元杀虫剂组合物为活性组分,按照需要制成乳油、悬浮剂、水分散性

粒剂、水乳剂、可溶性液剂、可湿性粉剂、油悬浮剂等等。组合物中活性组分的累积含量在 0.5%~95%之间,优选累积含量在 1%~85%之间。本发明的组合物中活性组分的含量取决于单独使用时的施用量,也取决于混配比例及增效作用程度。活性组分含量的最佳范围依组合物的制剂类型而有所不同。

[0013] 本发明的组合物成品制剂的配制可由通常的加工方法制备,即将活性物质与液体载体(溶剂)或固体载体混合后,加入一种或几种表面活性剂如乳化剂、分散剂、湿润剂、粘合剂、稳定剂和消泡剂等。通常组合物中含有至少一种载体和至少一种表面活性剂。在各种情况下,应确保本发明组合物活性组分均匀分布。

[0014] 乳油通常含有 10~50%的活性组分,2~20%乳化剂,0~20%的其他添加剂例如稳定剂、渗透剂、腐蚀抑制剂等,以及溶剂(必要时还含有助溶剂)。

[0015] 悬浮剂通常需砂磨,以获得稳定的非沉积可流动性产物。悬浮剂中通常含有 5~75%活性组分,5~15%分散剂,0.1~10%触变剂,4~10%防冻剂,0~10%的其他添加剂如消泡剂、防腐剂、稳定剂、渗透剂和增稠剂,以及液体载体余量。

[0016] (水分散)颗粒剂通常制成 10~100 国际标准筛目(1.676~0.152mm)颗粒,可以通过挤压、浸渍或喷雾造粒方法制备,通常(水分散)颗粒剂含有 0.5~75%的活性组分和 5~20%的表面活性剂例如稳定剂、润湿分散剂、崩解剂和粘合剂,以及惰性载体余量。

[0017] 可湿性粉剂通常含有 10~85%的活性组分,除了固体惰性载体外,通常含有 3~10%的分散剂,还可以含有 0~10%的稳定剂和(或)其他添加剂,例如渗透剂或粘着剂。

[0018] 水乳剂是将原药、有机溶剂、表面活性剂混匀形成油相,将水、防冻剂混合在一起,成均一透明水相。用高剪切乳化机高速剪切油相,同时慢慢将水相加入油相,通常有效成分 1~60%,表面活性剂 5~20%,防冻剂 2~10%,水余量。

[0019] 微乳剂是将原药、有机溶剂、表面活性剂、水混合在一起,成均一透明水相。通常有效成分 1~50%,表面活性剂 10~40%,防冻剂 2~10%,水余量。

[0020] 可溶性液剂是将活性组分、有机溶剂、表面活性剂混合在一起,成均一透明液体。通常有效成分 1~50%,表面活性剂 6~20%,有机溶剂余量。

[0021] 油悬浮剂是将有活性组分、表面活性剂、油基载体加入砂磨机中砂磨,直至粒径合格,通常有效成分 2~60%,表面活性剂 6~20%,油基载体余量。

[0022] 含水的分散液和乳化液(如用水稀释本发明的乳油、可湿性粉剂或浓缩物得到的组合物)也在本发明的范围之内。上述乳液可以是油包水型的或水包油型的,可具有浓稠的浆状稠度。

[0023] 本发明的组合物成品制剂的配制可以采用本领域的技术人员公知的(液体或固体)载体和各种助剂。例如包括但不限于下述各类物质。

[0024] 适宜的液体载体或溶剂可以为水、各种芳烃、脂肪烃、酮类、醚类等,如甲苯、二甲苯、丙酮、环己酮、二甲苯、苯、环己烷、异丙醇、乙二醇、山梨醇、甲醇、乙醇、丁醇、二甲基甲酰胺、萘烷、机油、石油醚等中的一种或几种。

[0025] 适宜的固体载体包括天然的或合成的粘土和硅酸盐,适用于粉剂的固体载体包括天然形成的岩石粉末、白垩、石英、粘土、蒙脱土、二氧化硅、硅藻土、浮石、石膏、滑石、膨润土、高岭土、陶土及合成的磨碎的矿物质(如微分散的硅酸或氧化铝)。适合的颗粒载体包括破碎的和分级的天然岩石例如方解石、大理石、浮石、海泡石和白云石及由有机物和无机

物的粉末制成的合成颗粒。

[0026] 适宜的助溶剂为甲醇、苯酚、异戊醇、二甲基亚砷、乙酸乙酯、丁酮、二甲基甲酰胺等中的一种或几种。

[0027] 适宜的乳化剂可为乙氧基化蓖麻油、聚氧乙烯 (n20) 苯乙基酚基醚油酸酯、烷基芳基聚氧乙烯聚氧丙烯醚、烷基芳基甲醛树脂聚氧乙烯醚、农乳 0201B、农乳 0203B、农乳 T-20、农乳 S-80、农乳 507#、农乳 100#、农乳 36#、农乳 600#、农乳 1601#、农乳 2201# 等。

[0028] 适宜的分散剂可以为木质素磺酸钠、木质素磺酸钙、甲基萘磺酸甲醛缩合物、甲基萘磺酸钠甲醛缩合物、亚甲基萘磺酸钠、油酸甲基氨基乙基磺酸钠、环氧聚醚、对叔丁基醚、胡椒基丁醚、烷酰胺基牛磺酸盐、二丁基萘磺酸甲醛缩合物、烷基酚聚氧乙烷基磷酸盐、甲基纤维素等。

[0029] 适宜的湿润剂可以为硫酸钠、月桂醇硫酸钠、亚甲基萘磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钙、烷基萘磺酸钠脂肪醇聚氧乙烷基醚、烷基酚聚氧乙烷基醚等。

[0030] 适宜的增稠剂可以是合成的 (如羧甲基醇、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯) 或天然的水溶性聚合物 (如黄原胶、明胶、阿拉伯树胶、聚乙烯吡咯烷酮、硅酸镁铝、聚乙烯醇、聚乙二醇、酚醛树脂、虫胶、羧甲基纤维素和海藻酸钠等), 以粉末、颗粒或胶乳形式加入制剂中。

[0031] 适宜的消泡剂为泡敌、硅酮类、C8 ~ 10 脂肪醇、磷酸酯类、C10 ~ 20 饱和脂肪酸类 (如癸酸) 及酰胺等。

[0032] 适宜的氧化剂为: 氯酸钾、氯酸钠、过氯酸钾、硝酸钠、硝酸钾、高锰酸钾等。

[0033] 适宜的粘合剂可以是聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、黄原胶、明胶、羧甲基纤维素和海藻酸钠等。此外, 消泡剂可以是硅酮类等。

[0034] 用于防治城市害虫时可以制成气雾剂, 需要在其中加入抛射剂, 也可以制成饵剂组合物, 除含有活性组分外, 还含有一种或多种适于昆虫取食的食物材料、任选的诱虫剂和任选的湿润剂。

[0035] 本发明的组合物适合于防治多种重要的农林害虫或城市卫生害虫, 如粘虫、甜菜夜蛾、棉铃虫、地老虎、甘蓝夜蛾、苹果卷叶蛾、稻纵卷叶螟、玉米螟、二化螟、小菜蛾、菜青虫、美国白蛾、天幕毛虫、舞毒蛾、东亚飞蝗、地下害虫、潜叶蛾、斑潜蝇、蚜虫、螨类等, 城市害虫如白蚁、蜚蠊、蚂蚁、蝇类、蚊类等。用于果树如苹果、梨、柑桔、荔枝等, 禾谷类如小麦、水稻等, 豆类如大豆、菜豆等, 棉花、蔬菜如甘蓝、花椰菜、白菜、油菜、番茄、辣椒等, 以及花卉。用于防治城市害虫时, 可以用于家庭、各种公共场所、办公场所, 以及发生白蚁危害的树木、堤坝等。因此, 本发明还包括本发明组合物控制农林害虫或城市卫生害虫的用途。

[0036] 本发明还包括一种控制虫害的方法, 可将本发明组合物以有效剂量施于需要控制的害虫或其生长的介质上。通常选择的较为适宜有效剂量为每公顷 10 克到 500 克, 优选有效剂量为每公顷 15 克到 100 克。

[0037] 本发明具有如下优点:

[0038] 一是本发明的组合物在一定配比范围内表现出明显的增效作用, 提高了该化合物对害虫的防治效果。

[0039] 二是该组合物在应用中降低化合物的使用剂量, 从而降低使用成本, 减少环境污染。

[0040] 三是该组合物中各有效成分的作用机理不同, 不存在交互抗性的问题, 用其防治

害虫可以延缓害虫抗药性的发生,并且提高对抗性种群的防治效果。

### 具体实施方式

[0041] 以下具体实施例用于进一步详细说明本发明,但本发明绝非仅限于这些例子。实施例中各组分百分含量或配比均以重量计。各配方中的活性组分以有效含量计算。

[0042] 配方实施例

[0043] 实施例 1、10%化合物 A·茚虫威乳油的配制

[0044] 按配方要求,将 5 份化合物 A、5 份茚虫威、6 份农乳 0201B、4 份农乳 0203B、1.5 份农乳 1601、5 份甲醇、二甲苯补足至 100%,混合均匀,必要时用热水浴加热溶解,即得到 10% 化合物 A·茚虫威乳油。

[0045] 实施例 2、60%化合物 A·茚虫威可湿性粉剂的配制

[0046] 按配方要求,将 15 份化合物 A、45 份茚虫威、2 份十二烷基硫酸钠、4 份木质素磺酸钙、8 份甲基萘磺酸甲醛缩合物、2 份对叔丁基醚、6 份白炭黑、2 份净洗剂 LS、轻质碳酸钙等补足至 100%,充分混合,经超细粉碎机粉碎后,即得到 60%化合物 A·茚虫威可湿性粉剂。

[0047] 实施例 3、15%化合物 A·茚虫威水乳剂的配制

[0048] 按配方要求,将 5 份化合物 A、10 份茚虫威、10 份农乳 2201、4.5 份烷基芳基聚氧乙烯聚氧丙烯醚、2.5 份胡椒基丁醚、10 份环己酮、5 份丙三醇,加在一起,使溶解成均匀油相。在高速搅拌下,将水补足至 100%,加入到油相,形成分散性良好的 15%化合物 A·茚虫威水乳剂。

[0049] 实施例 4、9%化合物 A·茚虫威水乳剂的配制

[0050] 按配方要求,将 6 份化合物 A、3 份茚虫威、8.5 份农乳 507#、3.5 份农乳 0X-8686、3 份农乳 1601、8 份二甲基甲酰胺、0.5 份十四烷醇、5 份乙二醇,加在一起,使溶解成均匀油相。在高速搅拌下,将水补足至 100%,加入到油相,形成分散性良好的 9%化合物 A·茚虫威水乳剂。

[0051] 实施例 5、60%化合物 A·茚虫威水分散性颗粒剂的配制

[0052] 按配方要求,将 45 份化合物 A、15 份茚虫威、8 份萘磺酸钠甲醛缩合物、4 份甲基萘磺酸钠甲醛缩合物、6 份 N-甲基-油酰基-牛磺酸钠、10 份硫酸钠、高岭土等补足至 100%,进行混合粉碎,再加水捏合后,加入装有一定规格筛网的造粒机中进行造粒。然后再经干燥、筛分(按筛网范围)即得 60%化合物 A·茚虫威水分散性颗粒剂。

[0053] 实施例 6、10%化合物 A·茚虫威悬浮剂的配制

[0054] 按配方要求,将 7.5 份化合物 A、2.5 份茚虫威、3 份甲基萘磺酸钠甲醛缩合物、3 份木质素磺酸钠、6 份农乳 0201B、0.3 份黄原胶、0.6 份白炭黑、5 份乙二醇、水补足至 100%,加入砂磨釜中,进行研细,制成 10%化合物 A·茚虫威悬浮剂。

[0055] 实施例 7、10%化合物 A·茚虫威可溶液剂

[0056] 按配方要求,将 2.5 份化合物 A、7.5 份茚虫威、15 份农乳 2201、2 份农乳 T-20、8 份农乳 NP-15、12 份二甲基甲酰胺、8 份甲醇、甲基溶纤维补足至 100%,混合均匀,必要时用热水浴加热溶解,可制得 10%化合物 A·茚虫威可溶液剂。

[0057] 实施例 8、6%化合物 A·茚虫威微乳剂的配制

[0058] 按配方要求,将 2 份化合物 A、4 份茚虫威、5 份三苯乙基酚聚氧乙烯( $n_{20}$ )醚磷

酸化三乙醇胺盐、8 份宁乳 36<sup>#</sup>、10 份农乳 0X-2681、20 份环己酮、8 份环己醇加在一起,使溶解成均匀油相。将余量水、5 份乙二醇混合一起,成为均一水相。在高速搅拌下,将水相加入到油相或将油相加入到水相,形成分散性良好的 6% 化合物 A·茚虫威微乳剂。

[0059] 实施例 9、30% 化合物 A·茚虫威油悬浮剂的配制

[0060] 按配方要求,将 7.5 份化合物 A、22.5 份茚虫威、3 份农乳 S-80、2 份农乳 T-20、6 份农乳 0201B、3 份农乳 500<sup>#</sup>、2 份白炭黑、余量甲基化大豆油,加入砂磨釜中,进行研细,制成 30% 化合物 A·茚虫威油悬浮剂。

[0061] 室内生物活性测定

[0062] 实施例 10 化合物 A 与茚虫威混合使用对玉米螟室内活性测定试验

[0063] 供试对象:玉米螟 (*Ostrinia furnacalis*),3 龄幼虫,室内饲养的敏感品系。

[0064] 测试条件:温度:24 ~ 26℃,湿度:RH 60%,光照:L : D = 14 : 10

[0065] 试验用药液配制方法:用电子分析天平分别准确称取供试药剂,分别将两种原药加入适量溶剂完全溶解后,以含 0.1% 吐温 80 的水配制成所需浓度母液,将两种有效成分母液按一定比例混合配制成混合溶液,按试验设计剂量分别稀释成具有一定浓度梯度的系列药液。

[0066] 试验方法:采用人工饲料培养板法,选用标准洁净的 24 孔培养板,每孔加入 1ml 人工饲料,冷却凝固后,用连续取样器给培养板的每个孔加入 0.05ml 药液,然后放阴凉处自然阴干。挑选整齐一致的试虫接入培养板中,每孔 1 头,每处理重复 4 次。将处理后的试虫置于观察室内,定期观察试虫反应情况,72h 后调查死、活虫数。

[0067] 用 abbot 公式计算校正死亡率,应用计算机程序求出各供试单剂及各不同配比混用的毒力回归方程式、LC50 值及 95% 置信限,用孙云沛 (SunY-P) 法,求出各配比混用的共毒系数,进行评价。共毒系数若接近 100 为相加作用,明显高于 100 为增效作用,明显低于 100 为拮抗作用。

[0068] 试验结果见表 1。从表中可以看出,化合物 A 和茚虫威以供试各配比混用对玉米螟均显示增效作用。

[0069] 表 1:化合物 A·茚虫威对玉米螟室内联合毒力测定结果

供试 药剂	配比 (化合物 A : 茚虫威)	毒力回归方程式 ( $Y = a + bX$ )	LC <sub>50</sub> 及 95%置信限 (mg/L)	共毒 系数
化合物 A	—	$Y = 6.2207 + 3.3357X$	0.4306 (0.3171-0.6532)	—
茚虫威	—	$Y = 5.0335 + 4.0051X$	0.9809 (0.5982-1.2921)	—
[0070] 配比 1	1 : 20	$Y = 5.2636 + 3.2529X$	0.8298 (0.2590-1.2292)	111.4
配比 2	1 : 10	$Y = 5.1341 + 2.2894X$	0.8738 (0.0053-1.4360)	100.6
配比 3	5 : 1	$Y = 6.5720 + 4.3384X$	0.4342 (0.3221-0.5939)	109.4
配比 4	10 : 1	$Y = 7.0314 + 4.4923X$	0.353 (0.2560-0.4619)	128.5
配比 5	20 : 1	$Y = 6.0713 + 2.0283X$	0.2964 (0.1017-0.4665)	149.3

[0071] 实施例 11 化合物 A 与茚虫威混合使用对甜菜夜蛾室内活性测定试验

[0072] 供试对象 : 甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua*), 3 龄幼虫, 室内饲养的敏感品系。

[0073] 测试条件 : 温度 : 24 ~ 26℃, 湿度 : RH 60%, 光照 : L : D = 14 : 10

[0074] 药液配制方法同实施例 10。试验方法 : 采用浸渍法进行处理, 将温室栽培的甘蓝叶取回, 制成直径 2cm 叶碟, 将叶碟在药液中浸渍 5s, 取出后阴干, 放入垫有滤纸的 9cm 培养皿中, 挑选整齐一致的试虫接入培养皿中, 每处理重复 4 次。将处理后的试虫置于观察室内, 定期观察试虫反应情况, 48h 后调查死、活虫数。

[0075] 计算评价方法同实施例 10。

[0076] 试验结果见表 2。从表中可以看出, 化合物 A 和茚虫威以供试各配比混用对甜菜夜蛾均显示增效作用。

[0077] 表 2 : 化合物 A · 茚虫威对甜菜夜蛾室内联合毒力测定结果

[0078]

供试 药剂	配比 (化合物 A : 茚虫威)	毒力回归方程式 ( $Y = a + bX$ )	LC <sub>50</sub> 及 95%置信限 (mg/L)	共毒 系数
化合物 A	—	$Y = 5.7749 + 2.2493X$	0.4524 (0.3626~0.5575)	—
茚虫威	—	$Y = 4.9745 + 2.3937X$	1.0248 (0.8370~1.2584)	—
配比 1	10 : 1	$Y = 5.8051 + 2.2234X$	0.4344(0.346~0.5359)	109.7
配比 2	3 : 1	$Y = 5.707 + 2.3134X$	0.4948(0.4012~0.6094)	106.3
配比 3	1 : 1	$Y = 5.6152 + 2.1133X$	0.5116(0.4095~0.6409)	122.7
配比 4	1 : 3	$Y = 5.38 + 2.286X$	0.682(0.5539~0.8732)	114.2
配比 5	1 : 10	$Y = 5.1729 + 2.3155X$	0.8421(0.675~1.127)	109.2