

说明书

一种杀虫香及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种杀虫香，以及制备该杀虫香的方法和该杀虫香的应用。

背景技术

拟除虫菊酯类化合物可以用于防治卫生害虫已经广为人知。另一方面，苍蝇在渔村、水产品加工厂、垃圾处理厂和畜舍、禽舍等周边的出现一直以来令人苦恼。作为阻止苍蝇出现的对策，除了使用乳剂、油剂、粉剂等杀虫剂之外，一般家庭普遍使用杀虫气雾剂，但是存在所谓的“一次性”的缺点，缺乏持续性效果。因此希望开发一种驱蝇香，即，作为空间处理剂，不但效果可以持续数小时，而且扩散性要好，即使在开放的空间也能够有效地驱除苍蝇。

目前市售的以 Es-丙烯菊酯，四氟苯菊酯等作为主要有效成分的驱蚊线香使用方便，点燃后可长时间的保持空间处理，直至燃尽，挥发稳定，效力稳定，是一种非常合理的杀虫方式。但是这类蚊香普遍对苍蝇的效力弱，即使提高线香中的有效成分浓度，也不适合用做驱蝇香。因此选定最适合的驱蝇香的有效成分是一个重要的课题。在日本专利 JP10-203905 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香，但是效果并不令人满意。在中国专利 CN200810132507.7 公开了以氯烯炔菊酯作为有效成分的驱蝇香，其驱蝇效果虽然有了很大提高，但还是存在着刺激性气味大等缺点。

本发明者将 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯作为活性成分制备了一种杀虫香，对蚊蝇具有很好的防治效果，同时也克服了以往产品的刺激气味的缺点，可以适应户外、居家等多种场合的适用需求。

发明内容

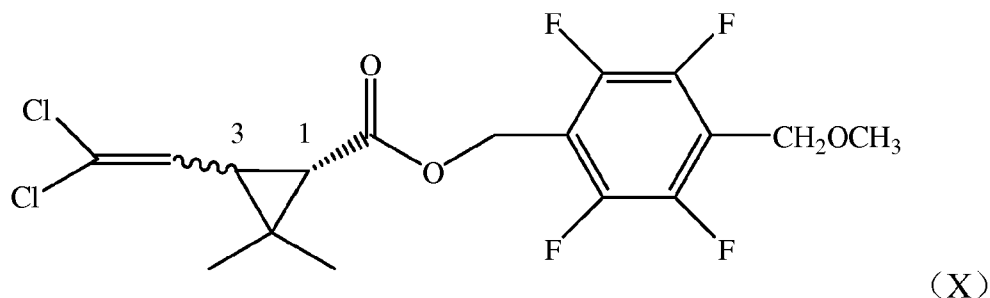
本发明的目的在于提供一种杀虫香，该杀虫香对蚊、蝇等卫生害虫具有良好的防治效果。

本发明还提供了所述新的杀虫香的制备方法和应用。

本发明的目的通过以下技术方案实现：

提供一种杀虫香，该杀虫香包含 0.002%至 5.0%重量的 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯，即结构如下式 (X)

所表示的氯氟醚菊酯，作为杀虫活性成分 A。



结构如式 (X) 所表示的化合物有两种单一异构体，分别是 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,反式-3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯和 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,顺式-3-(2,2-二氯乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯。因此所述的活性成分 A 可以是其中的任何一种或它们以任意比例相混合的混合物。

所述的杀虫香还可以进一步包含占杀虫香总重量 0.002% 至 0.2% 的 C8-C14 的烷基苯磺酸钙，和占杀虫香总重量 0.002% 至 0.2% 的 C8-C14 的聚氧乙烯烷基醚。C8-C14 的烷基苯磺酸钙和 C8-C14 的聚氧乙烯烷基醚是常规选择的表面活性剂，用于将所述杀虫剂制备成乳液形式。

所述的杀虫香还可以进一步包含占杀虫香总重量 0.01% 至 1.0% 的二叔丁基-苯酚类稳定剂。

所述的二叔丁基-苯酚类稳定剂可以选自 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT)、2,2-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)或 4,4-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)中的一种或两种以上的混合物。

本发明还提供所述的杀虫香的一种制备方法，是将所述的活性成分 A 与可选择添加的二叔丁基-苯酚类稳定剂一起溶解在溶剂中，配制成一定浓度的溶液后直接喷涂在事先烘干成型的杀虫香基质上，再自然晾干，制成含活性成分 A 0.002% 至 5.0% 重量的杀虫香。

所述的溶剂可以是 C10-C20 的饱和烷烃溶剂，所述 C10-C20 的饱和烷烃溶剂可以选自癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷，混合烷烃有 D80 (埃克森美孚石油化工公司，沸点 206℃~243℃)、D100 (埃克森美孚石油化工公司，沸点 223℃~254℃)、D110 (埃克森美孚石油化工公司，沸点 249℃~267℃)、D130 (埃克森美孚石油化工公司，沸点 279℃~313℃)、Isopar-L (埃克森美孚石油化工公司，沸点 186℃~201℃)、Isopar-M (埃克森美孚石油化工公司，沸点 223℃~253℃) 等等。

所述的杀虫香基质可以是常规基质，通常该基质由助燃剂(有机填充物)和粘合剂组成。

所述助燃剂的实例包括干燥的植物粗粉或粉末如木粉、除虫菊抽出粉、柑橘皮粉、棕榈油粉、椰子壳粉或胡桃壳粉的植物干粉，或选自木炭粉、活性炭粉或煤粉的碳粉，或它们的混合物；所述的粘合剂可以是选自木薯淀粉、玉米淀粉或小麦淀粉的淀粉，酪蛋白，甲基纤维素，羧甲基纤维素或聚乙烯醇及其混合物的聚合物。它们可以单独或两种或多种混合使用。

本发明还提供所述杀虫香的另一种制备方法，包括以下步骤：

1) 将活性成分 A 和 C8-C14 的烷基苯磺酸钙、C8-C14 的聚氧乙烯烷基醚和 C10-C20 的饱和烷烃溶剂调成溶液；

2) 将步骤 1) 得到的溶液用水稀释成乳液后和杀虫香基质粉末拌合均匀；

3) 成型并干燥步骤 2) 所得混合物，最终制成含活性成分 A 0.002% 至 5.0% 重量的杀虫香。

步骤 2) 所述的乳油中，还可以再进一步加入二叔丁基-苯酚类稳定剂。

步骤 2) 所述的稀释用水用量比例优选每 1 重量份溶液用 10 至 1000 重量份的水稀释。

步骤 2) 所述的稀释后的乳液与基质粉末混合比例优选将 0.1 至 1.2 重量份的经稀释乳液与 1 重量份的杀虫香基质混合。

如需要的话，步骤 3) 的成型过程可进一步加入水，再在捏合后，用模具如压制机械、挤压机、压花机、冲压机等将所得混合物成型，制成适合的形状如条状，盘圈状等，随后干燥成型混合物，得到本发明的杀虫香。

如果需要的话，杀虫香可以进一步包含 1% 重量或更少量的着色剂和/或防腐剂等。着色剂的实例包括有机颜料如孔雀绿等。防腐剂的实例包括酸如苯甲酸，山梨酸，脱氢乙酸，对羟基苯甲酸，邻苯基苯酚等，以及上述物质的盐和酯。

最终制得的杀虫香的一种优选方案：以杀虫香总重量为 100%，按重量百分比计，该杀虫香含有氯氟醚菊酯（活性成分 A）0.002~5.0、C8-C14 的烷基苯磺酸钙 0.002~0.2、C8-C14 的聚氧乙烯烷基醚 0.002~0.2、二叔丁基-苯酚类稳定剂 0.01~1.0、其它杀虫活性成分 0.01~1.0、着色剂和/或防腐剂 1.0 以下，其余为杀虫香基质。

本发明还提供所述的杀虫香在防治蚊、蝇方面的应用。

本发明的杀虫香可以根据常规方法使用。也就是说，本发明的杀虫香可以在害虫(如蚊子，苍蝇等)的滋生地或房间内等处持续点燃，当燃烧该杀虫香时，挥发和扩散活性成分，从而控制害虫。

具体实施方式

下面用实施例的形式详细解释本发明的技术方案和效果，但本发明并不限于以下实施例。在下面的实施例中，除非另有说明，所有的比例和“份”均按重量计。

制备实施例 1.

将 0.0007g 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (1R,顺式 : 1R,反式=1:1) 溶于 0.1g D100 溶剂油 (埃克森美孚石油化工公司, 沸点 223℃~254℃), 喷涂至 35g 空白香坯, 自然晾干 48 小时后得到本发明杀虫香 I, 其中含活性成分 A 0.002w/w%。

制备实施例 2.

将 0.014g 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯溶于 0.5g D100 溶剂油 (埃克森美孚石油化工公司, 沸点 223℃~254℃), 喷涂至 35g 空白香坯, 自然晾干 48 小时后得到本发明杀虫香 II, 其中含活性成分 A 0.04w/w%。

制备实施例 3.

将 0.28g 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,顺式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯、0.08g BHT 溶于 1g D100 溶剂油 (埃克森美孚石油化工公司, 沸点 223℃~254℃), 喷涂至 35g 空白香坯, 自然晾干 48 小时后得到本发明杀虫香 III, 其中含活性成分 A 0.8w/w%。

制备实施例 4.

将 0.71g 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (1R,顺式 : 1R,反式=5:95) 溶于 2g D100 溶剂油 (埃克森美孚石油化工公司, 沸点 223℃~254℃), 喷涂至 35g 空白香坯, 自然晾干 48 小时后得到杀虫香 IV, 其中含活性成分 A 2w/w%。

制备实施例 5.

将 1.44g 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (1R,顺式 : 1R,反式=70:30) 溶于 4g D100 溶剂油 (埃克森美孚石油化工公司, 沸点 223℃~254℃), 喷涂至 35g 空白香坯, 自然晾干 48 小时后得到杀虫香 V, 其中含活性成分 A 4w/w%。

制备实施例 6

混合 5 份 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯; 4.5 份十二烷基苯磺酸钙; 4.5 份聚氧乙烯十二烷基醚和 86 份 D100 溶剂油, 得到溶液 R1,

混合 10 份 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯 (1R,顺式 : 1R,反式=30:70); 4 份烷基苯磺酸钙; 4 份聚氧化烯烷基醚; 1 份 BHT 和 81 份 D100 溶剂油, 得到溶液 R2。

将 0.4 份溶液 R1 与 49.6 份水混合制备用于生产杀虫香的稀释的乳液。将以上稀释的乳液与 20 份除虫菊抽出粉、30 份木粉、和 10 份水混合。将所得混合

物充分捏合，随后通过成型和干燥(40℃，6 小时)以获得所需的本发明杀虫香VI，其中含活性成分 A 0.04 w/w%。

将 0.4 份溶液 R2 与 49.6 份水混合制备用于生产杀虫香的稀释的乳液，并加入 0.02 份孔雀绿、0.02 份苯甲酸钠。将以上稀释的乳油与 20 份除虫菊抽出粉、30 份木粉、和 10 份水混合。将所得混合物充分捏合，随后通过成型和干燥(40℃，6 小时)以获得所需的本发明杀虫香VII，其中含活性成分 A 0.08w/w%。

对比实施例 1

将 0.014g 丙烯菊酯溶于 0.5g D100 溶剂油（埃克森美孚石油化工公司，沸点 223℃~254℃），喷涂至 35g 空白香坯，自然晾干 48 小时后得到对比杀虫香 I，其中含丙烯菊酯 0.04w/w%。

对比实施例 2

将 0.28g 丙烯菊酯溶于 1g D100 溶剂油（埃克森美孚石油化工公司，沸点 223℃~254℃），喷涂至 35g 空白香坯，自然晾干 48 小时后得到对比杀虫香 II，其中含丙烯菊酯 0.8w/w%。

对比实施例 3

将 0.28g 四氟甲醚菊酯（dimefluthrin）、0.08g BHT 溶于 1g D100 溶剂油（埃克森美孚石油化工公司，沸点 223℃~254℃），喷涂至 35g 空白香坯，自然晾干 48 小时后得到对比杀虫香III，其中含四氟甲醚菊酯 0.8w/w%。

测试实施例 1

将本发明的杀虫香 II、VI，对比杀虫香 I、II 参照 GB13917.4-92 进行灭蚊药效测定对比，试虫为淡色库蚊，羽化后 2~3 天未吸血雌蚊；具体过程为用吸蚊管吸取 20 头试蚊，放入密闭圆桶测试装置，任取被测试杀虫香一段，放至香架上，点燃计时，1min 后移走杀虫香，每隔一段时间记录被击倒的试蚊数，计算 KT50 值，实验结果见表 1：

表 1. 本发明杀虫香与对比杀虫香灭蚊效果的比较

杀虫香	有效成分	浓度 w/w%	KT50 (min)
本发明杀虫香 II	活性成分 A	0.04	3.4
本发明杀虫香 VI	活性成分 A	0.04	3.5
对比杀虫香 I	丙烯菊酯	0.04	>30
对比杀虫香 II	丙烯菊酯	0.8	4.1

测试实施例 2

将本发明杀虫香III及对比杀虫香III参照 GB13917.4-92 进行对家蝇的室内药效测试。试虫家蝇，羽化后第四天成虫，雌雄各半。采用密闭圆桶装置。具体过程如下：将供试昆虫放入缸内，待试虫恢复正常活动后，任取被测试蝇香一

段，放至香架上，点燃蝇香计时，1min 后移走杀虫香，每隔一段时间记录被击倒的试虫数，实验结果见表 2：

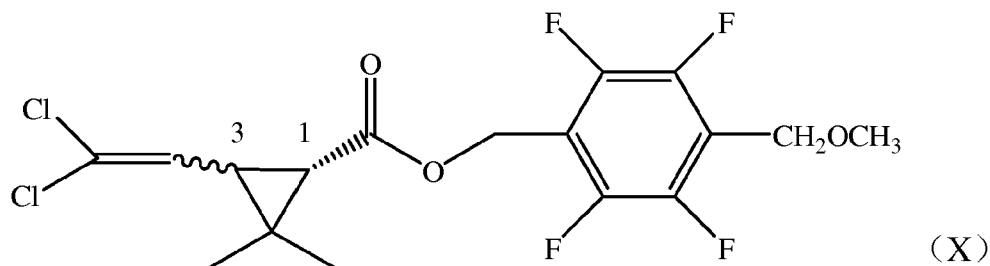
表 2. 本发明杀虫香与对比杀虫香灭蝇效果的比较

杀虫香	有效成分	浓度 w/w%	KT50 (min)
本发明杀虫香III	活性成分 A	0.8	3.6
对比杀虫香III	四氟甲醚菊酯	0.8	13.2

通过以上测试可知，本发明的杀虫香比现有的其他活性成分的杀虫香具有更加显著的杀虫效果。

权 利 要 求 书

1. 一种杀虫香，其特征在于：该杀虫香包含 0.002%至 5.0%重量的 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯，即结构如下式 (X) 所表示的氯氟醚菊酯，作为杀虫活性成分 A。



2. 权利要求 1 所述的杀虫香，其特征在于：所述活性成分 A 选自式 (X) 表示的 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯或 2,3,5,6-四氟-4-甲氧甲基苄基-1R,顺式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯中的一种或它们的混合物。

3. 权利要求 1 所述的杀虫香，其特征在于：进一步包含占杀虫香总重量 0.002%至 0.2%的 C8-C14 的烷基苯磺酸钙，和占杀虫香总重量 0.002%至 0.2%的 C8-C14 的聚氧乙烯烷基醚。

4. 权利要求 1 所述的杀虫香，其特征在于：进一步包含占杀虫香总重量 0.1%至 1.0%的二叔丁基-苯酚类稳定剂。

5. 权利要求 4 所述的杀虫香，其特征在于：所述的二叔丁基-苯酚类稳定剂选自 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,2-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、4,4-亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)或 4,4-硫代二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)中的一种或两种以上的混合物。

6. 权利要求 1 所述的杀虫香的一种制备方法，是将所述的活性成分 A 与可选择添加的二叔丁基-苯酚类稳定剂一起溶解在 C10-C20 的饱和烷烃溶剂中，配制成一定浓度的溶液后直接喷涂在事先烘干成型的杀虫香基质上，再自然晾干，制成含活性成分 A 0.002%至 5.0%重量的杀虫香。

7. 权利要求 1 所述的杀虫香的一种制备方法，包括以下步骤：

1) 将活性成分 A 和 C8-C14 的烷基苯磺酸钙、C8-C14 的聚氧乙烯烷基醚和 C10-C20 的饱和烷烃溶剂调成溶液；

2) 将步骤 1) 得到的溶液用水稀释成乳液后和杀虫香基质粉末拌合均匀；

3) 成型并干燥步骤 2) 所得混合物，最终制成含活性成分 A 0.002%至 5.0%重

量的杀虫香。

8. 权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于：步骤 2) 所述的乳液中，进一步加入二叔丁基-苯酚类稳定剂。

9. 权利要求 1 所述的杀虫香在防治蚊、蝇方面的应用。