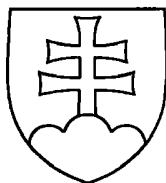


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 18.12. 1997
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/768 547
(32) Dátum priority: 18.12. 1996
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 13.03.2000
(86) Číslo PCT: PCT/US97/23682, 18.12. 1997

(21) Číslo dokumentu:

825-99

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

A 01N 25/04
A 01N 25/06

(71) Prihlasovateľ: S. C. Johnson & SON, INC., Racine, WI, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Hagarty John D , Racine, WI, US;

(74) Zástupca: Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Mikroemulzné insekticídne prostriedky**

(57) Anotácia:
Mikroemulzné insekticídne prostriedky obsahujú 20 - 60 % hmotn. uhľovodíkového rozpúšťadla, 1 - 20 % hmotn. surfaktantu a aspoň 10 % hmotn. vody a neobsahujú žiadne konvenčné insekticídy. Spôsob ničenia hmyzu zo skupiny šváby, rusy, mravce a ucholaky aplikáciou týchto mikroemulzií.

MIKROEMULZNÉ INSEKTICÍDNE PROSTRIEDKY

Oblasť techniky

Vynález sa týka mikroemulzií, schopných zabíjať hmyz bez použitia konvenčných insekticídov. Konkrétne ide o prostriedky na zabíjanie plazivého hmyzu, ktorý má vonkajšiu, voskovitú kostru.

Na ničenie hmyzu sú pomocnými zložkami uhľovodíky. Bohužiaľ sú však tieto uhľovodíky väčšinou horľavé a ako finálne aplikačné zmesi konvenčných insekticídov sa preto niekedy používajú emulzie typu olej/voda. Pozri US patent 5 145 604. Informácie uvedené v tomto patente a v ďalších publikáciách, ktoré sa tu v opise citujú, sa začleňujú do opisu formou odkazu v celom ich rozsahu.

Jednako však mnoho doteraz známych emulzií olej/voda je nestabilných. Užívateľ musí nádrž krátko pred použitím pretrepať, aby sa emulzia dostala do krátkodobého stavu, ktorý je vhodný na použitie. Preto bolo v rámci doterajšieho stavu techniky vyvinutých veľa stabilných mikroemulzií s obsahom vody, uhľovodíka, konvenčného insekticídu a jedného alebo viacerých emulgátorov. Pozri US patent 5 037 653. Pre účely tejto prihlášky termín „mikroemulzia„ znamená transparentnú stabilnú emulziu oleja a vody, v ktorej je veľkosť kvapiek dispergovanej fázy prevažne veľmi malá a pohybuje sa zvyčajne v rozmedzí 10 až 100 μm .

Avšak vzhľadom na to, že insekticídy podľa známeho stavu techniky obsahujú konvenčné insekticídne účinné látky, sú predmetom prísnych regulačných opatrení, majú relatívne vysokú cenu, ich použitie je obmedzené (napríklad nie príliš blízko potravín) a bývajú vnímané verejnosťou ako nežiaduce z hľadiska ochrany životného prostredia.

Skúšali sa aplikovať roztoky surfaktantov priamo na hmyz, čo je k prírode šetrnejšie. Pozri US patent 5 489 433. Avšak tento prístup nie je príliš účinný na hmyz s tvrdými časťami ako sú napríklad šváby.

Teda existuje potreba vylepšených, environmentálne bezpečných insekticídnych prostriedkov.

Doterajší stav techniky

Podľa prvého aspektu vynálezu je vyriešená mikroemulzia. Celkový obsah uhľovodíkov v mikroemulzii podľa vynálezu je od 20 % do 60 % (hmotnostných). Pokiaľ sa používa uhľovodíková hnacia látka, tvorí časť uvedeného uhľovodíkoveho rozpúšťadla a obsah uhľovodíkov bez tejto hnacej zložky predstavuje 15 % až 35 % (hmotnostných) počítané na celkovú hmotnosť emulzie. Výhodne je emulzia schopná pri „štandardnom teste“, ktorý je ďalej opísaný, do 1 minúty priamo usmrtiť 80 % populácie rusa domový (*Blattella germanica* L.).

Koncentrácia surfaktantu v mikroemulzii podľa vynálezu je od 1 % do 20 % hmotnostných, počítané na celkovú hmotnosť mikroemulzie a najmenej 10 % (výhodne nad 30 %) mikroemulzie tvorí voda. Dôležité je, že v mikroemulzii podľa vynálezu nie je obsiahnutý žiaden „konvenčný insekticíd“, ako je tento termín ďalej definovaný.

Mikroemulzia podľa vynálezu sa výhodne aplikuje vo forme aerosólu. Výhodne má táto emulzia 5 % alebo viac (napríklad 10 až 25 %) hmotnostných, počítané na celkovú hmotnosť emulzie, uhľovodíkovej hnacej látky, ktorá je v emulzii dispergovaná.

Na tento účel sa dá použiť väčší počet plyných uhľovodíkov. Ide o látky, ktoré sú zvyčajne v podmienkach vysokého tlaku v sprejovej nádobe kvapalné a tvoria časť uhľovodíkoveho rozpúšťadla. Touto hnacou látkou môže byť napríklad dimetyléter, difluóretán, propán, bután, izobután a môže ísť tiež o ich zmesi. Výhodnou hnacou látkou je B-70 od Phillips Petroleum, čo je zmes propán/n-bután/izobután, v molárnom pomere 55/27/18. Inou hnacou látkou je A-70 od Phillips Petroleum, čo je zmes propán/izobután v molárnom pomere 45/55. Pre účely tohto patentu „uhľovodík“, obsahuje iba uhlík a vodík.

Ako rozpúšťadlo sa dá použiť podľa vynálezu väčší počet plyných uhľovodíkov (okrem hnacej látky). Výhodne sú týmito rozpúšťadlami, ktoré nepôsobia ako hnacie látky, uhľovodíky so 6 až 20 uhlíkmi. Príkladmi týchto rozpúšťadiel sú hexán, benzén, toluén, xylén, minerálne alkoholy, minerálne oleje, di-limonén, ťažké aromatické oleje, kerozín, paraфіны a ďalšie alkány a alkény. Výhodné uhľovodíky sú značkové uhľovodíkové zmesi EXXSOL Exxon/Esso. Ide zvyčajne o zmesi uhľovodíkov C₂₀ (alkány, alkény). Hlavne sú výhodné EXXSOL D-95 a EXXSOL D-60.

Surfaktanty môžu byť kationové, aniónové, amfotérne a neiónové. Avšak za výhodné pokladáme zmes aniónových surfaktantov a neiónových surfaktantov. Pozri všeobecne EP 677 579.

Najmä sú výhodné zmesi zhruba rovnakých podielov izopropylamínsulfonátu (Calimulse PRS; Pilot Chemical) a tristyrylfenolu, ako je napríklad tristyrylfenoletoxylát (Soprophor BSU; Rhone Poulenc). Ďalšie vhodné neiónové surfaktanty sú Soprophor 4D 384 a Soprophor FL a polyetoxyláty odvodené od primárnych a sekundárnych alifatických alkoholov, ktoré majú 8 až 24 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci alkoholu. Časť etylénoxidu sa môže tiež nahradiť propylénoxidom.

Ešte ďalšie vhodné neiónové detergenty sú polyoxyalkylénalkylfenoly, polyalkylénestery vyšších organických kyselín, ktoré majú 8 alebo viac uhlíkových atómov v hydrofóbnej časti kyseliny a 10 alebo viac mólov etylénoxidu ako hydrofilnú skupinu; polyalkylénalkylamíny, ktorých hydrofóbná skupina je tvorená primárnym, sekundárnym alebo terciárnym amínom, a ktoré majú obsah etylénoxidu dostatočne vysoký, aby vniesol do molekuly ako rozpustnosť vo vode, tak neiónogénne vlastnosti, zvyčajne odvodené od masných kyselín s 8 alebo viacerými uhlíkmi; polyalkylénalkylamidy s hydrofóbnou skupinou odvodenou od amidu masnej kyseliny alebo esteru, glykolestery masných kyselín, polyalkylénoxidové blokové kopolyméry a podobne.

Reprezentatívne vhodné aniónové surfaktanty sú alkylarylsulfonáty, ktoré majú alkylové skupiny so 6 až 20 uhlíkmi; mydlá z C₁₀-C₂₂ mastných kyselín, C₁₀-C₂₂ sulfáty odvodené od mastných kyselín, C₁₀-C₂₂ alkylsulfonáty, vrátane alkylových a lineárnych parafínových sulfónových kyselín a ich solí, hlavne solí s alkalickými kovmi, alkalické dialkylsulfoantary, etoxylované alkoholsulfáty, fosfátestery, tauráty a podobne. Pozri tiež U. S. patent 5 037 653, kde sú uvedené ďalšie surfaktanty.

Pre účely tejto prihlášky znamená výraz „konvenčné insekticídy“, insekticídne účinné syntetické pyretroidy (napr. cypermethrin, cyfluthrin, lambda-cyhalothrin, allethrin forte, phenathrin, d-phenathrin, tetramethrin, resmethrin, esbiothrin, allethrin, permethrin, d-trans-allethrin a kadethrin), prírodné pyretrum (napr. pyretríny), organofosfáty (napr. chlorpyrifos), karbamáty (napr. Baygon) a chlórované uhľovodíky (napr. metoxychlór) a heterocykly (napr. fenylpyroly).

Kvôli dosiahnutiu použiteľnej účinnosti pri nízkych koncentráciách emulgátora sa môžu použiť ako kosolventy alkoholy. Výhodne môžu byť pridané zmesi alifatických alkoholov s obsahom uhlíkových atómov od 3 do 12 (napr. 1-oktanol (Alfol 8), 1-hexanol, 1-pentanol alebo 1-butanol). Ďalej to môžu byť nearomatické éteralkoholy, ktoré majú menej ako 20 uhlíkov (napr. dietylenglykol, monohexyléter hexylkarbitol), dietylenglykolmonobutyléter alebo propylenglykolmonobutyléter). Môžu sa tiež použiť glykoly ako hexylenglykol, trietylenglykol alebo 1,4-butándiol.

Pokiaľ mikroemulzie obsahujú plynnú hnaciu látku a sú stlačené, môžu sa rozstrekovať zo sprejovej tlakovej nádoby. Ako alternatíva sa dá použiť nádoba s čerpadlovým rozstrekovacím mechanizmom (bez hnacej látky). Sprej sa výhodne navrhuje priamo na použitie proti lezúcemu hmyzu. Vzhľadom na to, že rozstrekovaná je mikroemulzia, je veľmi stabilná. Pokiaľ sa aerosól pretrepe pri výrobe, spotrebiteľ už nemusí nádobu pred použitím trepať.

Uhľovodíky pomáhajú emulgátoru prenikať k hmyzej kutikule. Emulgátor je potom schopný napadať, a tým i usmrcovať hmyz účinnejšie. Veľkosť častíc na úrovni mikroemulzie je kvôli dosiahnutiu účinku tiež veľmi dôležitá.

Vzhľadom na to, že koncentrácie uhľovodíkov sú vysoké, má mikroemulzia výborné vlastnosti. Okrem toho, napriek vysokému obsahu uhľovodíkov je horľavosť emulzií podľa vynálezu prijateľne nízka. Deionizovaná voda je výhodná (napr. 20 - 50 % hmotn.). Možno tiež pridávať ďalšie známe aditíva ako inhibítory korózie a parfumy.

Výhodné rozmedzie pH pre mikroemulzie podľa vynálezu je medzi pH 6 a pH 8. Príliš nízke pH môže spôsobovať koróziu a môže tiež poškodzovať postrekovaný povrch. Príliš vysoké pH môže poškodzovať postrekovaný povrch alebo spotrebiteľa.

Mikroemulzie podľa vynálezu sa môžu použiť proti hmyzu, medzi ktorý patrí hlavne rus, šváb, mravec, švehla a ďalší lezúci hmyz.

Medzi úlohy vynálezu patrí vyriešenie insekticídneho prostriedku:

- a) ktorý neobsahuje konvenčný insekticíd,
- b) ktorý nevyžaduje, aby ho spotrebiteľ pred použitím pretrepal,
- c) ktorý je účinný proti lezúcemu hmyzu ako sú šváby,
- d) ktorý je relatívne lacno vyrobiteľný,
- e) ktorý je vhodný na aplikáciu vo forme aerosólu, a
- f) ktorý sa dá výhodne použiť v priestoroch, kde sú prítomné potraviny.

Vyriešenie týchto a ešte ďalších úloh (napr. použitie týchto mikroemulzií) vyplýva z nasledujúceho podrobného opisu vynálezu. Nasledujúci opis sa týka iba výhodných vyhotovení. Pre rozsah vynálezu sú určujúce patentové nároky.

Príklady uskutočnenia vynálezu.

Zloženie testovaných prípravkov

Ingredient (hmotnostne)	A (Mikroemulzia)	B (Mikroemulzia)	C (Makroemulzia)
uhľovodíkové rozpúšťadlo	25 % Exxsol D-95	25 % Exxsol D-95	25 % Exxsol D-95
Aniónový surfaktant	2 % Calimulse PRS	-	2 % Calimulse PRS
Katiónový surfaktant	-	3 % Variquat K-300	-
Neiónový surfaktant	2 % Soprophor BSU	2 % Soprophor BSU	2 % Soprophor BSU
Kosolvent	8 % Hexylkarbitol	8 % Hexylkarbitol	8 % Hexylkarbitol
Kosolvent	1,4 % 1-oktanol	1,2 % 1-oktanol	1 % 1-oktanol
Hnacia látka	18 % B-70	-	18 % B-70
Deionizovaná voda	43,20 %	60,8 %	43,55 %
Parfum	0,15 %	-	0,15 %
Inhibitor korózie	0,25 % Elfugin AKT	-	0,25 % Elfugin AKT

Uvedené percentá sú hmotnostné.

Štandardný test na účinnosť proti lezúcemu hmyzu

Kvôli testovaniu účinnosti zlúčenín A - C (A a B sú zlúčeniny podľa vynálezu; C je makroemulzia) sme zvolili priamy postrek. Pri jednom súbore experimentov („Štandardný test,“) boli umiestnené sedemtýždenné samce dospelých švábov do čisto vymazaných ohrádok Lucit (5 cm výška x 10 cm priemer) s hliníkovou sieťkou (6 x 7 mesh/cm) priloženou k dnu. Nádoby na

testovanie švábov (každá obsahuje desať švábov) boli umiestnené do postrekovej veže a boli vystavené pôsobeniu postreku testovanou zmesou zo vzdialenosti 46 cm počas 0,5 sekúnd a hneď odstránené. Štandardný test používa 1,5 g insekticídu. Ako je ďalej uvedené, použili sa i iné množstvá.

Bezprostredne po každej expozícii/odstránení boli šváby prenesené do čisto vymazanej sklenenej viacdielnej nádoby na selektívne pozorovanie. Zasiahnutie bolo pre účely tohto patentu hodnotené tak, že usmrtenie sa rozpoznalo podľa toho, že šváb zostal pri prevrátení na chrbte (bez pohybu končatín).

Stredné % úmrtnosti v závislosti od času v sekundách (s)

Vzorka	g/rep	15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s	105 s	120 s
C	2,04	68	63	66	72	79	83	89	92
A	1,46	65	82	89	95	99	100	100	100
Kontrola	N/A	bez ošetrenia							0

Podobné testy sa vykonali s podobnými formuláciami. Je potrebné upozorniť, že tieto výsledky sa týkajú výhodných vyhotovení. Iné formy sú tiež možné. Napríklad sa použil di-limonén.

Priemyselná využiteľnosť

Vynález možno použiť ako insekticíd, šetrný voči životnému prostrediu. Napríklad je aplikovateľný v kuchyni alebo na izbové rastliny v byte.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob ničenia lezúceho hmyzu, **vyznačujúci sa tým**, že zahrňuje:
aplikáciu účinného množstva mikroemulzie na vonkajší povrch lezúceho hmyzu a jeho následné prevrátenie na chrbát;
pričom mikroemulzia obsahuje:
uhľovodíkové rozpúšťadlo v množstve nad 20 % a pod 60 % hmotnostných, počítané na mikroemulziu,
surfaktant v množstve medzi 1 % hmotnostným a 20 % hmotnostnými, počítané na mikroemulziu, a
aspoň 10 % hmotnostných vody;
pričom mikroemulzia neobsahuje v podstate žiadne konvenčné insekticídy.
2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje pod 6 % hmotnostných surfaktantu.
3. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že aspoň 10 % hmotnostných mikroemulzie je uhľovodíková hnacia látka a okrem tejto látky mikroemulzia obsahuje menej ako 35 % hmotnostných uhľovodíkového rozpúšťadla.
4. Spôsob podľa nároku 3, **vyznačujúci sa tým**, že hnacia látka je vybraná zo skupiny zahrňujúcej dimetyléter, difluóretán, propán, bután a ich zmesi.
5. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že surfaktant obsahuje aniónový surfaktant a neiónový surfaktant.
6. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej obsahuje kosolvent, ktorým je organický alkohol.

7. Spôsob podľa nároku 6, **vyznačujúci sa tým**, že organický alkohol zahrňuje:

primárny alkohol s 3 až 12 uhlíkmi; a

éteralkohol s menej ako 20 uhlíkmi.

8. Spôsob podľa nároku 7, **vyznačujúci sa tým**, že primárny alkohol je 1-oktanol a éteralkohol je dietylenglykolmonohexyléter.

9. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že hmyz je volený zo skupiny zahrňujúcej šváby, rusy, mravce, ucholaky a švehly.