



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 399 082 B**

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1862/89

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **A01N 53/00**

(22) Anmeldetag: 1. 8.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1994

(45) Ausgabetag: 27. 3.1995

(30) Priorität:

5. 8.1988 JP 63-196622 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-A-3683078 EP-A-0215303  
CHEM. ABSTRACT 87 (21), 1977, S. 141, ABSTRACT NO.  
167 728S

(73) Patentinhaber:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
OSAKA (JP).

(54) TRANSPARENTE INSEKTIZID-EMULSION

(57) Transparente Insektizid-Emulsion, erhalten durch Mischen von

(A) mindestens einem Pyrethroid-Insektizid als Wirkstoff,  
(B) mit einem ein polares Lösungsmittel enthaltenden  
gemischten Tensid, enthaltend mindestens ein  
Metall-alkylbenzolsulfonat, mindestens ein nichtionisches  
Tensid mit einem HLB-Wert (Hydrophile-Lipophile-Balance)  
von 10 bis 18 und mindestens ein polares Lösungsmittel,  
und  
(C) Wasser, so daß der Gehalt an (B) in der Mischung gleich  
oder größer ist als derjenige von (A) und 6 Gew.% oder  
weniger beträgt, und Verdünnen der erhaltenen Mischung  
mit Wasser.

AT 399 082 B

Die vorliegende Erfindung betrifft eine transparente Insektizid-Emulsion, hergestellt durch Solubilisierung einer wasser-unlöslichen Pyrethroid-Insektizid-Komponente in Wasser mit Hilfe eines besonderen gemischten Tensids, wobei diese transparente Insektizid-Emulsion sowohl transparent und homogen als auch überlegen ist in bezug auf den Lösungszustand und die Stabilität des Wirkstoffs in einem weiten

5 Temperaturbereich.

Pyrethroid-Insektizide werden wegen ihrer niedrigen Toxizität auf Säuger sehr häufig in Sprüh-Insektiziden für den Haushalt verwendet.

Da die Pyrethroid-Insektizide in Wasser unlöslich sind, werden sie üblicherweise zuerst in einem organischen Lösungsmittel, wie Kerosin oder aromatischen Lösungsmitteln, gelöst und die erhaltene

10 Lösung wird (1) direkt mit einer Sprühvorrichtung versprüht, die erhaltene Lösung wird (2) in ein Aerosol umgewandelt und mit einem Sprühgas etc. versprüht oder die erhaltene Lösung wird (3) mit einem Emulgator in eine Emulsion umgewandelt, mit Wasser verdünnt und versprüht.

JP-B-58-29761 und JP-B-60-54928 offenbaren eine Anwendung im Haushalt, wobei ein auf Wasserbasis solubilisierter Insektizid-Typ zur Tötung von Insekten versprüht wird.

15 Aus der EP-A 0 215 303 sind wässrige pyrethroide insektizide Formulierungen bekanntgeworden, welchen zu Verbesserung der Lagerfähigkeit in PVC-Behältern nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen zugesetzt wurden.

Aus der US-PS 3 683 078 ebenso wie aus Chemical Abstracts 87:162 728 s ist eine Kombination von pyrethroiden Wirkstoffen mit Emulgatoren, wie Alkylphenol-Alkylenoxid Kondensationsprodukten bekanntge-

20 worden, aus welchen insektizide Emulsionen herstellbar sind.

Wenn jedoch Insektizide in Räumen versprüht werden, sind Insektizid-Präparate, die eine große Menge an organischen Lösungsmitteln enthalten und wie oben unter (1) verwendet werden, nicht nur unangenehm für denjenigen, der sie versprüht, sondern auch unerwünscht in Hinblick auf die Sicherheit und die Umwelthygiene. Aerosole, die zusätzlich zu den organischen Lösungsmitteln ein entzündliches Gas wie

25 oben unter (2) enthalten, sind nachteilig, weil sie im Zeitpunkt der Anwendung entzündlich und nach der Verwendung schwierig zu entsorgen sind. Ferner beträgt die zeitliche Verwendbarkeit der Emulsion, wie sie oben unter (3) verwendet wird, nach Verdünnung mit Wasser nur längstens etwa mehrere Stunden, da sich die Emulsion dadurch, daß sie cremig wird und eine ölige Schicht abscheidet, verschlechtert und ihre Homogenität nicht über eine längere Zeit beibehalten kann. Deswegen wird die Emulsion üblicherweise

30 unmittelbar nach dem Verdünnen mit Wasser verwendet. Außerdem ist dies mit unangenehmen Gerüchen von den verwendeten aromatischen Lösungsmitteln verbunden, und auf der besprühten Oberfläche zeigen sich nachteilige Wirkungen wegen dieser Lösungsmittel, Kerosine etc. und eine Veränderung ins Weißliche wegen dem Emulgator.

Die üblichen bekannten auf Wasserbasis solubilisierten Insektizid-Typen, die zur Bekämpfung von Insektenschädlingen im Haushalt und im Gartenbau verwendet werden, verlieren den stabilen Lösungszu-

35 stand wegen des Wechsels der Umgebungstemperatur während der Lagerung und bilden Ausscheidungen. Deswegen ist ihre Wirksamkeit als Insektizid nicht zuverlässig, wenn die Umgebungstemperatur stark schwankt. Diese Insektizide bilden deshalb ein Problem in bezug auf ausreichende Qualitätsdauer bei der praktischen Anwendung und können nicht immer als befriedigend bezeichnet werden.

40 Die vorliegende Erfindung betrifft eine transparente Insektizid-Emulsion, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie

(A) mindestens ein Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe

3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat,

3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat,

45 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,

2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und

$\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat, oder

eine Mischung aus mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe

3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat,

50 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat,

3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,

2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und

$\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat

und mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe

55  $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,

3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-chrysanthemat,

3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und

1-Ethinyl-2-methyl-2-pentenyl-chrysanthemat, als Wirkstoff,

(B) in ein polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid, enthaltend mindestens ein Metallalkylbenzolsulfonat, Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol mit einem HLB-Wert (Hydrophile-Lipophile-Balance) von 10 bis 18 und mindestens ein polares Lösungsmittel, und

(C) Wasser,

- 5 wobei der Gehalt an (B) in der Emulsion gleich oder größer ist als derjenige von (A) und 6 Gew.% oder weniger beträgt, enthält.

Die Insektizid-Formulierungen, gemäß der vorliegenden Erfindung, können aufgrund der vorhandenen spezifischen Strukturelemente, ihren transparenten und flüssigen Zustand über einen weiten Temperaturbereich beibehalten.

- 10 In bezug auf die vorliegende Erfindung beziehen sich die gemischten Tenside, die ein polares Lösungsmittel enthalten, auf solche, die mindestens ein Metallalkylbenzolsulfonat, Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol mit einem HLB-Wert von 10 bis 18 und mindestens ein polares Lösungsmittel enthalten. Das Metallalkylbenzolsulfonat ist nicht kritisch. Die Zahl der Kohlenstoffatome im Alkylrest ist ebenfalls nicht kritisch, beträgt aber vorzugsweise 8 bis 13, noch mehr bevorzugt 10 bis 12. Das Metall des Metallsalzes  
15 ist nicht kritisch und umfaßt zum Beispiel Natrium und Calcium.

Die verwendeten Polyoxyethylen-styrolisierten Phenole sind solche, die 6 bis 40 Mole Ethylenoxid enthalten, wobei das Ethylenoxid angefügt wird, damit das Mittel einen HLB-Wert von 10 bis 18 aufweist. Der HLB-Wert ist vorzugsweise 12 bis 16.

- Spezifische Beispiele des polaren Lösungsmittels sind Propylenglycol, Butylglycol, Butyldiglycol, Iso-  
20 propylalkohol, Ethanol und Methoxybutanol.

Das Gewichtsverhältnis in der Mischung aus dem Metallalkylbenzolsulfonat, dem nicht-ionischen Tensid und dem polaren Lösungsmittel ist nicht kritisch und ist vorzugsweise 25-40 : 40-55 : 5-30, noch mehr bevorzugt 28-37 : 43-50 : 15-23. Das Gewichtsverhältnis in der Mischung aus dem Metallalkylbenzolsulfonats und dem nicht-ionischen Tensid ist vorzugsweise 1:2 bis 1:1.

- 25 Die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung enthält das vorstehend beschriebene, ein polares Lösungsmittel enthaltende gemischte Tensid in einer gewichtsmäßigen Menge, die gleich oder größer ist, als die des Pyrethroid-Insektizids, welches der Wirkstoff ist, und außerdem in einer Menge von 6 Gew.% oder weniger bezogen auf die Emulsion. Vorzugsweise enthält die Emulsion das polare Lösungsmittel enthaltende gemischte Tensid in einer 3 bis 6-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf das  
30 Pyrethroid-Insektizid.

- Spezifische Beispiele des in der Erfindung verwendeten Pyrethroid-Insektizids sind 3-Phenoxybenzylchrysanthemat (Phenothrin), 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat (Allethrin), 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat (Terallethrin), 2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat (Prallethrin),  $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat (Cyphenothrin),  
35  $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat (Fenprothrin), 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-chrysanthemat (Tetramethrin), 3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Permethrin), 1-Ethinyl-2-methyl-2-pentenyl-chrysanthemat (Empenthrin) und ihre Isomeren, wie geometrische Isomere und optische Isomere.

- Die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung kann nötigenfalls einen Synergisten  
40 enthalten, wie Piperonylbutoxid (nachstehend als PBO bezeichnet) und Octachlordipropylether, wobei eine Steigerung der Aktivität erwartet wird.

- Außerdem kann die Stabilität des Wirkstoffs durch fakultativen Zusatz eines Antioxidans [z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol), n-Octadecyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat] oder von Salzen (z.B. Natriumbenzoat, Ammoniumbenzoat) gesichert  
45 werden. Ferner kann die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung die Schimmelbildung in Wasser verhindern, wenn man ein Desinfiziens beimischt. Außerdem kann sie auch zusammen mit Fungiziden im Gartenbau verwendet werden.

- Die allgemeinste Herstellungsart für die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man ein Konzentrat herstellt durch Mischen des Pyrethroid-Insektizids, das der Wirkstoff  
50 ist, des ein polares Lösungsmittel enthaltenden gemischten Tensids und, falls erforderlich, öllöslichen Zusätzen (z.B. BHT) und Verdünnen des erhaltenen Konzentrats mit Wasser (Verfahren A).

- In einem alternativen Verfahren (Verfahren B) wird ein Konzentrat hergestellt durch Mischen des Pyrethroid-Insektizids als Wirkstoff, des ein polares Lösungsmittel enthaltenden Tensids, nötigenfalls zugesetzter öllöslicher Zusätze (z.B. BHT) und einer Substanz zur Gewichtserhöhung des Konzentrats, zum  
55 Beispiel einem polaren Lösungsmittel, Wasser oder einer Mischung von beiden, worauf das erhaltene Konzentrat mit Wasser verdünnt wird.

Im Verfahren A hat das Konzentrat eine hohe Viskosität und beim Wiegen ist die abzuwiegende Menge schwierig zu berechnen. Im Gegensatz dazu kann beim Verfahren B der Wiegevorgang verbessert werden.

Wenn zum Beispiel eine transparente Insektizid-Emulsion hergestellt wird, die 0,2 % Allethrin und 0,2% Phenothrin enthält, wird zuerst ein Konzentrat hergestellt, indem man eine Mischung bildet aus je 5 Gew. Teilen Allethrin und Phenothrin, 40 Gew. Teilen des ein polares Lösungsmittel enthaltenden gemischten Tensids, 1 Gew. Teil BHT und Propylenglycol oder eine Propylenglycol/Wasser (1:1 Gew.)-Mischung oder  
 5 Wasser in einer ausreichenden Menge, um das Gesamtgewicht auf 100 Gew. Teile zu bringen und dann 4 Gew. Teile des Konzentrats mit 96 Gew. Teilen Wasser vermischt, um die gewünschte transparente Insektizid-Emulsion herzustellen.

Wenn die so hergestellte transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung im Haushalt verwendet wird, ist es wirksam, die Emulsion in kleine Handsprüher abzufüllen und direkt auf den Körper  
 10 von fliegenden Insekten (z.B. Fliegen, Moskitos) und Kriechinsekten (z.B. Küchenschaben) zu sprühen oder sie auf Verstecke der Kriechinsekten anzuwenden. Die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung ist auch zur Vernichtung von Wanzen, Flöhen und Läusen nützlich.

Das Konzentrat der gemäß dem vorstehenden Verfahren B erhaltenen transparenten Insektizid-Emulsion kann ohne Verdünnen mit Wasser verwendet werden für das ULV-Sprühen (Ultra Low Volume [Extrem-  
 15 niedriges Volumen]-Sprühen).

Die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung enthält die Pyrethroid-Insektizide als Wirkstoffe in einer Menge vorzugsweise von 0,02 bis 2 Gew.%, noch mehr bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.%.

Die vorliegende Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ist jedoch durch diese  
 20 Beispiele nicht beschränkt.

#### Beispiel 1

Eine transparente Insektizid-Emulsion mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wird  
 25 hergestellt unter Verwendung von Hymal 1119, 1141, 1156 oder 1159 (ein Produkt von Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.; einer Mischung von Calcium-dodecylbenzolsulfonat, Polyoxyethylen-styrolisiertem Phenol mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 und Propylenglycol) als ein polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Formulierungs- beispiel Nr.	Polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid* (% Gew./Gew.)	Wirkstoff (% Gew./Gew.)	Zusätze (% Gew./Gew.)
1	0,8	Tetramethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	
2	0,8	d-Allethrin 0,1 Permethrin 0,1	
3	0,8	Terallethrin 0,2	
4	0,8	d-Allethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	
5	1,5	d-Allethrin 0,25 d-Phenothrin 0,25	
6	2,0	d-Allethrin 0,25 d-Phenothrin 0,25	
7	3,0	d-Allethrin 0,25 d-Phenothrin 0,25	
8	3,0	d-Allethrin 0,5 d-Phenothrin 0,5	
9	0,8	d-Phenothrin 0,2	BHT 0,01

Forts.

Tabelle 1 (Forts.)

10	0,8		Tetramethrin d-Phenothrin	0,1 0,1	BHT	0,01
11	0,8		Prallethrin PBO	0,05 0,15	BHT	0,01
12	0,8		d-Allethrin Phenprothrin	0,1 0,1	BHT	0,01
13	0,8		d-Allethrin d-Phenothrin	0,1 0,1	BHT Propylenglycol	0,01 0,01
14	0,8		d-Allethrin d-Phenothrin	0,1 0,1	Isopropylalkohol	0,01
15	0,8		d-Allethrin	0,2	Ammoniumbenzoat	0,7
16	0,8		d-Allethrin d-Cyphenothrin	0,1 0,1	Ammoniumbenzoat	0,7
17	0,8		d-Allethrin d-Phenothrin	0,1 0,1	BHT Propylenglycol Disinfiziens	0,02 0,98 0,1
18	0,8		d-Cyphenothrin	0,2		
19	0,8		d-Cyphenothrin	0,2	BHT	0,02
20	0,35		Prallethrin	0,05		
21	0,70		Prallethrin	0,1		

Forts.

Tabelle 1 (Forts.)

22	0,70	Prallethrin	0,1	BHT	0,01
23	0,70	Prallethrin	0,1	Disinfiziens	0,2
24	0,70	Prallethrin	0,05	BHT Disinfiziens	0,01 0,2
25	1,40	Prallethrin	0,2		
26	1,80	Prallethrin PBO	0,1 0,3		

\*verwendetes polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid

Nr. 1 - 17 Hymal 1119  
 Nr. 18, 19 Hymal 1141  
 Nr. 20 - 25 Hymal 1156  
 Nr. 26 Hymal 1159

In den Formulierungsbeispielen 1 bis 8 werden zuerst unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C gemischte Wirkstoffe jeweils mit Hymal 1119 im in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, werden die Konzentrate mit Wasser auf die entsprechenden in Tabelle 1 angegebenen Wirkstoffkonzentrationen verdünnt, wodurch gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsionen erhalten werden.

In den Formulierungsbeispielen 9 bis 12 werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C ein Einzelwirkstoff, allein oder gemischt mit PBO, und gemischte Wirkstoffe jeweils mit Hymal 1119 und BHT im in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, werden die Konzentrate mit Wasser auf die entsprechenden in Tabelle 1 angegebenen Wirkstoffkonzentrationen verdünnt, wodurch gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsionen erhalten werden.

Im Formulierungsbeispiel 13 werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C d-Allethrin und d-Phenothrin als Wirkstoff, Hymal 1119, BHT und Propylenglycol in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, wird das Konzentrat mit Wasser auf die in Tabelle 1 angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt, wodurch eine gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsion erhalten wird.

Im Formulierungsbeispiel 14 wird eine gleichmäßige transparente Insektizid-Emulsion auf die gleiche Weise wie im Formulierungsbeispiel 13 erhalten, ausgenommen daß Isopropylalkohol anstelle von Propylenglycol verwendet und kein BHT zugesetzt wird.

In den Formulierungsbeispielen 15 und 16 werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C ein Einzelwirkstoff und eine Mischung von zwei Wirkstoffen jeweils mit Hymal 1119 in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Auf diese Weise werden Konzentrate mit einer gleichmäßigen Lösungsphase erhalten. Die Konzentrate werden dann mit einer 0,7%igen wäßrigen Ammoniumbenzoatlösung auf die in Tabelle 1 angegebenen Wirkstoffkonzentrationen verdünnt, wodurch gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsionen erhalten werden.

Im Formulierungsbeispiel 17 wird unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C eine Mischung von d-Allethrin und d-Phenothrin als Wirkstoff, Hymal 1119, BHT und Desinfiziens in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, wird das Konzentrat mit Wasser auf die in Tabelle 1 angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt, wodurch eine gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsion erhalten wird.

In den Formulierungsbeispielen 18 und 19 werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C ein Einzelwirkstoff d-Cyphenothrin, Hymal 1141 und BHT in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, wird das Konzentrat mit Wasser auf die in Tabelle 1 angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt, wodurch eine gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsion erhalten wird.

In den Formulierungsbeispielen 20 bis 25 werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C ein Einzelwirkstoff Prallethrin, Hymal 1156, BHT und Desinfiziens in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, wird das Konzentrat mit Wasser auf die in Tabelle 1 angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt, wodurch eine gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsion erhalten wird.

Im Formulierungsbeispiel 26 werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C eine Mischung von Prallethrin und PBO als Wirkstoff und Hymal 1159 in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis gemischt. Nachdem sich eine einheitliche Lösungsphase gebildet hat, wird das Konzentrat mit Wasser auf die in Tabelle 1 angegebene Wirkstoffkonzentration verdünnt, wodurch eine gleichmäßige und transparente Insektizid-Emulsion erhalten wird.

Formulierungsbeispiele, in denen oberflächenaktive Stoffe verwendet werden, die nicht vom Umfang der vorliegenden Erfindung umfaßt werden, werden in Tabelle 2 als Vergleichsbeispiele angegeben.

In den vergleichenden Formulierungsbeispielen A bis E werden unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40 °C ein einzelner Wirkstoff oder gemischte Wirkstoffe und oberflächenaktive Mittel, die nicht vom Umfang der vorliegenden Erfindung umfaßt werden, in dem in Tabelle 2 angegebenen Verhältnis gemischt. Um die Vergleichspräparate zu erhalten, werden die erhaltenen Konzentrate mit Wasser auf die in Tabelle 2 angegebenen Wirkstoffkonzentrationen verdünnt.



Tabelle 2

Vergleichendes Formulierungs- beispiel	Oberflächenaktives Mittel, etc. (% Gew./Gew.)	Wirkstoff (% Gew./Gew.)
A	Polyoxyethylen-polypropylenglycol- monooleat (HLB, 18,5) Polyoxyethylen(10 mole)·styrolisi- iertes Phenol 0,2 0,4	Tetramethrin 0,1 d-Resmethrin 0,1
B	Polyoxyethylen(40 mole)·Ricinusöl Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol (HLB, 14,0) 1,0 0,5	Phenothrin 0,3
C	Polyoxyethylen(10 mole)·styrolisi- iertes Phenol Polyoxyethylen-stearinsäureester (HLB, 15,6) 0,4 0,2	Tetramethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1
D	Polyoxyethylen-polypropylenglycol- monooleat (HLB, 18,5) Polyoxyethylen(20 mol)·sorbitan- monostearat 0,5 0,5	Tetramethrin 0,1 d-Resmethrin 0,1 d-Allethrin 0,1
E	Polyoxyethylen-polypropylenglycol- monooleat (HLB, 18,5) Polyoxyethylen(40 mole)·Ricinusöl 0,2 0,2	d-Allethrin 0,2

55 Beispiel 2

Die in Beispiel 1 hergestellten transparenten Insektizid-Emulsionen und die Vergleichsemulsionen werden unter den verschiedenen folgenden Bedingungen gelagert und auf ihren Lösungszustand hin

beobachtet: (1) Zweiwöchige Lagerung bei verschiedenen Temperaturen, 10 °C, 25 °C und 40 °C in einem Gefäß oder Raum mit konstanter Temperatur, und (2) Zweiwöchige Lagerung bei einer Temperatur von -20 °C und dann 24-stündiges Stehen bei 25 °C oder Schütteln im Anschluß an das Stehen. Ferner wird nach dem Lagern der Testemulsionen unter erschwerten Bedingungen bei 60 °C x 2 Wochen die Prozentgehalte an Wirkstoff durch Gaschromatographie wie folgt gemessen.

Zu 1 g Probe wird 10 oder 20 ml einer 0,1%igen (Gew./Vol.) Acetonlösung einer inneren Standardsubstanz zugesetzt. Die Mischung wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird dann in 2 ml Aceton verdünnt. Die erhaltene Testlösung wird durch Gaschromatographie nach der Methode mit innerer Standardsubstanz mit einem FID-Detektor quantitativ analysiert. Die Meßbedingungen sind die folgenden.

Kolonne: 5% SE-30 (100-200 mesh)  
Trägergas: Stickstoff (Strömungsgeschw. 50 ml/min)

Zu analysierender Bestandteil	Innere Standard-Substanz	Kolonnentemperatur (°C)	Temperatur des Vergasungsraumes (°C)
Tetramethrin (oder d-Tetramethrin) und d-Phenothrin	Triphenylmethan	180 °C	230 °C
Terallethrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
d-Allethrin und d-Phenothrin	Triphenylphosphat	220 °C	270 °C
d-Allethrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
d-Allethrin und d-Cyphenothrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
d-Cyphenothrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
Prallethrin und PBO	Diphenylphthalat	200 °C	250 °C
Prallethrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
d-Allethrin und Permethrin	Triphenylphosphat* Diphenylphthalat**	200 °C* 215 °C**	270 °C* 270 °C**

Bem.:

\* Bedingungen bei der Analyse von d-Allethrin.

\*\* Bedingungen bei der Analyse von Permethrin.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angegeben. Der Lösungszustand wird durch die folgenden Symbole angezeigt.

○ : transparent  
△ : halbdurchsichtig  
X : undurchsichtig (weiß-trübe) oder Bildung von Ausscheidungen

Tabelle 3

Test- verbin- dung	Formulie- rungsbei- spiele gem. Tab 1 und 2	Lösungs- zustand am Anfang	Lösungszustand nach 2 Wochen					Wirkstoff- rest nach 2 Wochen bei 60°C (%)	
			10°C	25°C	40°C	-20°C → 25°C			60°C → 25°C
						Ste- hen	Schüt- teln		
1	1	○	○	○	○	○	○	Tetramethrin 92 d-Cyphenothrin 100	
2	2	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin 98 permethrin 100	
3	3	○	○	○	○	○	○	Terallethrin 103	
4	7	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin 97 d-Phenothrin 99	
5	8	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin 98 d-Phenothrin 100	
6	10	○	○	○	○	○	○	d-Tetramethrin 96 d-Phenothrin 98	
7	11	○	○	○	○	○	○	Prallethrin 97 PBO 99	
8	13	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin 102 d-Phenothrin 101	
9	15	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin 97	

Forts.

Tabelle 3 (Forts.)

10	16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin d-Cyphenothrin	97 100
11	17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	d-Allethrin d-Phenothrin	99 99
12	18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	d-Cyphenothrin	100
13	19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	d-Cyphenothrin	100
14	20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin	98
15	21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin	98
16	22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin	99
17	23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin	100
18	24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin	97
19	25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin	98

Forts.

50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
20	26	○	○	○	○	○	○	○	Prallethrin PBO
21	A	△	△	x	x	△	x	x	100 98
22	B	○	x	△	△	△	△	△	
23	C	△	x	x	△	△	x	x	
24	D	○	x	△	x	x	△	△	
25	E	○	x	△	x	x	△	△	

### 55 Beispiel 3

Zwanzig ausgewachsene Hausfliegen (*Musca domestica*) pro Gruppe (Geschlechtsverhältnis = 1 : 1) werden in einen 0,34 m<sup>3</sup> Glas-Versuchsbehälter freigelassen. Eine festgelegte Menge an transparenter

## AT 399 082 B

Insektizid-Emulsion, hergestellt gemäß dem Formulierungsbeispiel wird mit Hilfe einer Hebelsprühvorrichtung (Canyon CHS-3B; hergestellt von Canyon Co., Ltd.) auf die Tiere gesprüht. Nach dem Besprühen werden die zu Boden gefallenen (knocked-down) Insekten im Verlaufe der Zeit gezählt. Nach 20 Minuten werden alle Insekten in einen reinen Becher gebracht. Nachdem man Wasser und Lockfutter dazugegeben  
5 hat, wird der Becher in einen Beobachtungsraum gebracht und die Mortalität nach 24 Stunden bestimmt. Der  $KT_{50}$ -Wert wurde nach der Bliss'schen Probit-Methode berechnet. Dieser Test wird 3- bis 5-mal wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 4

Testmittel		versprühte Menge	knock-down-Verhältnis (% , min)							KT <sub>50</sub> (min)	Mortalität (nach 24 Stunden) (%)
Wirkstoff	polares Lösungs- mittel- enthaltendes Tensid (% Gew./Gew.)		0,7	1	1,5	2	3	5	7	10	
d-Tetramethrin d-Phenothrin	0,2 0,2	0,7 g	1	12	30	43	66	84	95	97	2,3 100
d-Tetramethrin d-Phenothrin	0,2 0,2	1,4 g	9	26	50	65	83	95	98	100	1,6 100
Ölmittel (Kontrolle)* Pyrethrin	- -	0,7 ml 1,4 ml	7 17	22 25	40 37	45 43	48 65	65 80	81 93	88 97	2,7 63 2,0 40

\* Das Ölmittel als Kontrolle wird hergestellt durch Lösen von natürlichem Pyrethrin in einem Lösungsmittel, enthaltend "Nisseki Nebel Lösungsmittel" (Kerosin für Insektizide, hergestellt von Nippon Sekiyu Kagaku Co., Ltd.), so daß der Gehalt an Pyrethrin bezogen auf reinen Wirkstoff 0,1% (Gew./Gew.) ist.

Die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung ist im Lösungszustand gegenüber Temperaturwechsel stabil, was eine wichtige Qualitätseigenschaft darstellt, so daß man sagen kann, daß das lange bestehende Problem gelöst wurde.

# Patentansprüche

1. Transparente Insektizid-Emulsion, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
  - (A) mindestens ein Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe
    - 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat,
    - 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat,
    - 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,
    - 2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und
    - $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat, oder
  - eine Mischung aus mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe
    - 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat,
    - 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat,
    - 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,
    - 2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und
    - $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat
  - und mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe
    - $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,
    - 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-chrysanthemat,
    - 3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und
    - 1-Ethinyl-2-methyl-2-pentenyl-chrysanthemat, als Wirkstoff,
  - (B) ein ein polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid, enthaltend mindestens ein Metall-alkylbenzolsulfonat, Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol mit einem HLB-Wert (Hydrophile-Lipophile-Balance) von 10 bis 18 und mindestens ein polares Lösungsmittel, und
  - (C) Wasser, wobei der Gehalt an (B) in der Emulsion gleich oder größer ist als derjenige von (A) und 6 Gew.-% oder weniger beträgt, enthält.
2. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Wirkstoff mindestens ein Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe
  - 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat,
  - 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat,
  - 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat,
  - 2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und
  - $\alpha$ -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat, enthält
3. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis zwischen dem Metallalkylbenzolsulfonat, dem nichtionischen Tensid mit einem HLB-Wert (Hydrophile-Lipophile-Balance) von 10 bis 18 und dem polaren Lösungsmittel 25-40 : 40-55 : 5-30 beträgt.
4. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metall-alkylbenzolsulfonat ein Calcium- oder Natrium-Salz einer  $C_8$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonsäure ist.
5. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das polare Lösungsmittel Propylenglycol, Butylglycol, Butyldiglycol, Isopropanol, Ethanol und/oder Methoxybutanol ist.
6. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metall-alkylbenzolsulfonat Calcium-dodecylbenzolsulfonat ist.
7. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das nichtionische Tensid Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 ist.
8. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das polare Lösungsmittel Propylenglycol ist.