

CH 678588 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 678588 A5

⑤① Int. Cl.⁵: A 01 N 53/00

// (A 01 N 53/00, 25:30)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 2894/89

⑫② Anmeldungsdatum: 03.08.1989

⑫③ Priorität(en): 05.08.1988 JP 63-196622

⑫④ Patent erteilt: 15.10.1991

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.10.1991

⑦③ Inhaber:
Sumitomo Chemical Company, Limited,
Chuo-ku/Osaka (JP)

⑦② Erfinder:
Matsunaga, Tadahiro, Chuo-ku/Kobe-shi (JP)
Dohara, Kazunobu, Toyonaka-shi (JP)

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Hérítier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Transparente Insektizid-Emulsion.**

⑤⑦ Transparente Insektizid-Emulsion, erhalten durch Mischen von

(A) mindestens einem Pyrethroid-Insektizid gemäss Anspruch 1 oder 2 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.

Diese Insektizid-Emulsion ist im Lösungszustand gegenüber Temperaturwechsel stabil, was eine wichtige Qualitätseigenschaft darstellt.

Beschreibung

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 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 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 5 829 761 und JP-B 6 054 928 offenbaren eine Anwendung im Haushalt, wobei ein auf Wasserbasis solubilisierter Insektizid-Typ zur Tötung von Insekten versprüht wird.

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 im Hinblick auf die Sicherheit und die Umwelthygiene. Aerosole, die zusätzlich zu den organischen Lösungsmitteln ein entzündliches Gas wie 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 kremig wird und eine ölige Schicht abscheidet, verschlechtert und ihre Homogenität nicht über eine längere Zeit beibehalten kann. Deswegen wird die Emulsion üblicherweise 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 des Emulgators.

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

Die vorliegende Erfindung liefert eine transparente Insektizid-Emulsion enthaltend
(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 α -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 α -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat und mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe α -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-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-chrysanthemat, als Wirkstoff,

(B) ein ein polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes 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, wobei der Gehalt an (B) in der Emulsion gleich oder grösser ist als derjenige von (A) und 6 Gew.-% oder weniger beträgt.

In bezug auf die vorliegende Erfindung beziehen sich die gemischten Tenside, die ein polares Lösungsmittel enthalten, auf solche, die mindestens ein Metall-alkylbenzolsulfonat, mindestens ein nichtionisches Tensid mit einem HLB-Wert von 10 bis 18 und mindestens ein polares Lösungsmittel enthalten. Das Metall-alkylbenzolsulfonat 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 ist nicht kritisch und umfasst zum Beispiel Natrium und Calcium.

Die verwendeten nichtionischen Tenside 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 Tensids sind Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenalkylether, etc. Spezifische Beispiele des polaren Lösungsmittels sind Propylenglycol, Butylglycol, Butyldiglycol, Isopropylalkohol, Ethanol und Methoxybutanol.

Das Gewichtsverhältnis in der Mischung aus dem Metall-alkylbenzolsulfonat, 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 Metall-alkylbenzolsulfonat und dem nicht-ionischen Tensid ist vorzugsweise 1:2 bis 1:1.

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 das polare Lösungsmittel enthaltende gemischte Tensid in einer 3- bis 6fachen Gewichtsmenge, bezogen auf das Pyrethroid-Insektizid.

Spezifische Beispiele des in der Erfindung verwendeten Pyrethroid-Insektizids sind 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat (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), α -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat (Cyphenothrin), α -Cyan-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropancarboxylat (Fenpropathrin), 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-chrysanthemat (Tetramethrin), 3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Permethrin), 1-Ethynyl-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 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 werden. Ferner kann die transparente Insektizid-Emulsion der vorliegenden Erfindung die Schimmelbildung in Wasser verhindern, wenn man ein Desinfiziens beimischt, wie Proxel® GXL (hergestellt von ICI Americans Inc.). 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 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 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 PHT und Propylenglycol oder eine Propylenglycol/Wasser (1:1 Gew.)-Mischung oder 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 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-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 Beispiele nicht beschränkt.

Beispiel 1

Eine transparente Insektizid-Emulsion mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wird hergestellt unter Verwendung von Hymal 1119, 1141, 1156 oder 1159 (ein Produkt von Matsumoto Yushi Seiyaku

CH 678 588 A5

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.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Formulierungs- beispiel Nr.	Polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid* (% Gew./Gew.)	Wirkstoff (% Gew./Gew.)	Zusätze (% Gew./Gew.)
5	1	0,8	Tetramethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	
10	2	0,8	d-Allethrin 0,1 Permethrin 0,1	
	3	0,8	Terallethrin 0,2	
15	4	0,8	d-Allethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	
	5	1,5	d-Allethrin 0,25 d-Phenothrin 0,25	
20	6	2,0	d-Allethrin 0,25 d-Phenothrin 0,25	
	7	3,0	d-Allethrin 0,25 d-Phenothrin 0,25	
25	8	3,0	d-Allethrin 0,5 d-Phenothrin 0,5	
	9	0,8	d-Phenothrin 0,2	BHT 0,01
	10	0,8	Tetramethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	BHT 0,01
30	11	0,8	Prallethrin 0,05 PBO 0,15	BHT 0,01
	12	0,8	d-Allethrin 0,1 Phenpropathrin 0,1	BHT 0,01
35	13	0,8	d-Allethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	BHT 0,01 Propylenglycol 0,01
	14	0,8	d-Allethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	Isopropylalkohol 0,01
40	15	0,8	d-Allethrin 0,2	Ammoniumbenzoat 0,7
	16	0,8	d-Allethrin 0,1 d-Cyphenothrin 0,1	Ammoniumbenzoat 0,7
45	17	0,8	d-Allethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1	BHT 0,02 Propylenlglycol 0,98 Proxel GXL 0,1
	18	0,8	d-Cyphenothrin 0,2	
	19	0,8	d-Cyphenothrin 0,2	BHT 0,02
50	20	0,35	Prallethrin 0,05	
	21	0,70	Prallethrin 0,1	
	22	0,70	Prallethrin 0,1	BHT 0,01
	23	0,70	Prallethrin 0,1	Proxel GXL 0,2
55	24	0,70	Prallethrin 0,05	BHT 0,01 Proxel GXL 0,2
	25	1,40	Prallethrin 0,2	
60	26	1,80	Prallethrin 0,1 PBO 0,3	

*Verwendetes polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes Tensid

Nr. 1–17 Hymal 1119

Nr. 18, 19 Hymal 1141

65 Nr. 20–25 Hymal 1156

In den Formulierungsbeispielen 1 bis 8 werden zuerst unter Rühren und Erhitzen auf etwa 40°C gemischte Wirkstoffe jeweils mit Hymal 1119 in 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 in 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 Proxel GXL 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 90°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 Proxel GXL 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.)
5	A	Polyoxyethylen-polypropylenglycol-monooleat (HLB, 18,5) 0,2 Polyoxyethylen (10 mole) · styrolisiertes Phenol 0,4	Tetramethrin 0,1 d-Resmethrin 0,1
	B	Polyoxyethylen (40 mole) · Ricinusöl 1,0 Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol (HLB, 14,0) 0,5	Phenothrin 0,3
10	C	Polyoxyethylen (10 mole) · styrolisiertes Phenol 0,4 Polyoxyethylen-stearinsäureester (HLB, 15,6) 0,2	Tetramethrin 0,1 d-Phenothrin 0,1
15	D	Polyoxyethylen-polypropylenglycol-monooleat (HLB, 18,5) 0,5 Polyoxyethylen (20 mol) · sorbitan-monostearat 0,5	Tetramethrin 0,1 d-Resmethrin 0,1 d-Allethrin 0,1
	E	Polyoxyethylen-polypropylenglycol-monooleat (HLB, 18,5) 0,2 Polyoxyethylen (40 mole) · Ricinusöl 0,2	d-Allethrin 0,2

20 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 24stündiges Stehen bei 25°C oder Schütteln im Anschluss an das Stehen. Ferner wird nach dem Lagern der Testemulsionen unter erschwerten Bedingungen bei 60°C × 2 Wochen die Prozentgehalte an Wirkstoff durch Gaschromatographie wie folgt gemessen.

Zu 1 g Probe wird 70 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)
40	Tetramethrin (oder d-Tetramethrin) und d-Phenothrin	Triphenyl-methan	180°C	230°C
	Terallethrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
45	d-Allethrin und d-Phenothrin	Triphenyl-phosphat	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
50	Prallethrin und PBO	Diphenyl-phthalat	200°C	250°C
	Prallethrin	Gleich wie oben	Gleich wie oben	Gleich wie oben
	d-Allethrin und Permethrin	Triphenyl-phosphat*	200°C*	270°C*
		Diphenyl-phthalat**	215°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.

O: transparent

Δ: halbdurchsichtig

x: undurchsichtig (weiss-trübe) oder Bildung von Ausscheidungen

Tabelle 3

Tabelle 1				Lösungszustand nach Wochen								Wirkstoffrest nach 2 Wochen bei 60°C (%)
5	Test- ver- bin-dun- g	Formu- lierungs- beispiele gem. Tab 1 und 2	Lösungs- zustand am An- fang	10°C	25°C	40°C	-20°C → 25°C		60°C → 25°C			
							Ste- hen	Schüt- teln	Ste- hen	Schüt- teln		
10	1	1	O	O	O	O	O	O	O	O	Tetramethrin 92 d-Cyphenothrin 100	
	2	2	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 98 Permethrin 100	
	3	3	O	O	O	O	O	O	O	O	Terallethrin 103	
15	4	7	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 97 d-Phenothrin 99	
	5	8	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 98 d-Phenothrin 100	
20	6	10	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Tetramethrin 96 d-Phenothrin 98	
	7	11	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 97 PBO 99	
25	8	13	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 102 d-Phenothrin 101	
	9	15	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 97	
	10	16	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 97 d-Cyphenothrin 100	
30	11	17	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Allethrin 99 d-Phenothrin 99	
	12	18	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Cyphenothrin 100	
	13	19	O	O	O	O	O	O	O	O	d-Cyphenothrin 100	
35	14	20	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 98	
	15	21	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 98	
	16	22	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 99	
40	17	23	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 100	
	18	24	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 97	
	19	25	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 98	
	20	26	O	O	O	O	O	O	O	O	Prallethrin 100 PBO 98	
45	21	A	Δ	Δ	x	x	x	Δ	x	x		
	22	B	O	x	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ		
	23	C	Δ	x	x	x	Δ	Δ	x	x		
50	24	D	O	x	Δ	Δ	x	x	Δ	Δ		
	25	E	O	x	Δ	Δ	x	x	Δ	Δ		

55 Beispiel 3

60 Zwanzig ausgewachsene Hausfliegen (*Musca domestica*) pro Gruppe (Geschlechtsverhältnis = 1:1) werden in einen 0,34 m³ Glas-Versuchsbehälter freigelassen. Eine festgelegte Menge an transparenter Insektizid-Emulsion, hergestellt gemäss dem Formulierungsbeispiel wird mit Hilfe einer Hebelsprüh-
 65 vorrichtung (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 hat, wird der Becher in einen Beobachtungsraum gebracht und die Mortalität nach 24 Stunden bestimmt. Der KT₅₀-Wert wurde nach der Bliss'schen Probit-Methode berechnet. Dieser Test wird 3- bis 5mal wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

5	Testmittel													
	Wirkstoff	polares Lösungsmittel enthalten- des Tensid (% Gew./Gew.)	ver- sprüh- te Menge	knock-down-Verhältnis (% , min)								KT ₅₀ (min)	Mortali- tät (nach 24 Stun- den) (%)	
				0,7	1	1,5	2	3	5	7	10			
10	d-Tetramethrin	0,2												
	d-Phenothrin	0,2	0,7 g	1	12	30	43	66	84	95	97	2,3	100	
	d-Tetramethrin	0,2												
	d-Phenothrin	0,2	1,4 g	9	26	50	65	83	95	98	100	1,6	100	
15	Ölmittel (Kontrolle)*	—	0,7 ml	7	22	40	45	48	65	81	88	2,7	63	
	Pyrethrin	—	1,4 ml	17	25	37	43	65	80	93	97	2,0	40	
20	* 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 enthaltend
 - (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 α -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 α -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat und mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe α -Cyan-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropancarboxylat, 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-chrysanthemat, 3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat und 1-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-chrysanthemat, als Wirkstoff,
 - (B) ein ein polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes 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, wobei der Gehalt an (B) in der Emulsion gleich oder grösser ist als derjenige von (A) und 6 Gew.-% oder weniger beträgt.
2. Transparente Insektizid-Emulsion enthaltend
 - (A) mindestens ein Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat, 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat und 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat, oder eine Mischung aus mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe 3-Phenoxybenzyl-chrysanthemat, 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-chrysanthemat und 3-Allyl-2-methyl-4-oxocyclopent-2-enyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropancarboxylat und mindestens einem Pyrethroid-Insektizid aus der Gruppe α -Cyan-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropancarboxylat, 3,4,5,6-Tetrahydrophthalimidomethyl-chrysanthemat, 3-Phenoxybenzyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat, 1-Ethynyl-2-methyl-2-pentenyl-chrysanthemat, 2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und α -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat, als Wirkstoff,
 - (B) ein ein polares Lösungsmittel enthaltendes gemischtes 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, wobei der Gehalt an (B) in der Emulsion gleich oder grösser ist als derjenige von (A) und 6 Gew.-% oder weniger beträgt.
3. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, worin der Wirkstoff mindestens ein Pyrethroid-Insektizid ist 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-tetramethylcyclopropancar-

boxylat, 2-Methyl-4-oxo-3-(2-propinyl)cyclopent-2-enyl-chrysanthemat und α -Cyan-3-phenoxybenzyl-chrysanthemat.

4. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, worin 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.

5. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, worin das Metall-alkylbenzolsulfonat ein Calcium- oder Natrium-Salz einer C₈–C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure ist.

6. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, worin das nichtionische Tensid ein Polyoxyethylen-styrolisiertes Benzol, ein Polyoxyethylenalkylphenylether und/oder ein Polyoxyethylenalkylether ist.

7. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1, wobei das polare Lösungsmittel Propylenglycol, Butylglycol, Butyldiglycol, Isopropanol, Ethanol und/oder Methoxybutanol ist.

8. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, worin das Metall-alkylbenzolsulfonat Calcium-dodecylbenzolsulfonat ist.

9. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, worin das nichtionische Tensid Polyoxyethylen-styrolisiertes Phenol mit einem HLB-Wert von 12 bis 16 ist.

10. Transparente Insektizid-Emulsion nach Anspruch 1 oder 2, worin das polare Lösungsmittel Propylenglycol ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer transparenten Insektizid-Emulsion gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) das Pyrethroid-Insektizid mit dem das polare Lösungsmittel enthaltenden gemischten Tensid und gegebenenfalls mit öllöslichen Zusätzen mischt und das erhaltene Konzentrat mit Wasser verdünnt, oder

b) das Pyrethroid-Insektizid mit dem das polare Lösungsmittel enthaltenden gemischten Tensid, gegebenenfalls öllöslichen Zusätzen und mit einer Substanz zur Erhöhung des Gewichts des Konzentrates mischt, und die erhaltene Mischung mit Wasser verdünnt.