

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 729 541

②① N° d'enregistrement national : **95 00916**

⑤① Int Cl[®] : A 01 N 53/04, 53/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.01.95.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.07.96 Bulletin 96/30.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATTALI JEAN CLAUDE — FR et
VUAGNOUX JEAN CLAUDE — FR.

⑦② Inventeur(s) : ATTALI JEAN CLAUDE et VUAGNOUX
JEAN CLAUDE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : MAREK.

⑤④ MICROEMULSION AQUEUSE INSECTICIDE ET PARASITICIDE , SON PROCEDE DE FABRICATION ET
D'UTILISATION.

⑤⑦ Composition insecticide et parasiticide aqueuse caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux pyréthrinoides qui peuvent être avantageusement constitués par la combinaison de la tétraméthrine avec au moins un dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé et au moins un dérivé de condensation de l'oxyde d'éthylène comme tensio-actif.

FR 2 729 541 - A1



Composition insecticide et parasiticide aqueuse, son procédé de fabrication et d'utilisation

La présente invention concerne une composition insecticide pour lutter contre les insectes volants et rampants (mouches, moustiques et blattes) présents dans des locaux à usage d'habitation ou autres et parasiticide pour empêcher également la prolifération des ectoparasites dans lesdits locaux.

Elle vise également la préparation et l'utilisation de cette composition.

Il est d'usage pour tuer tous genres d'insectes volants ou rampants ainsi que tous genres d'ectoparasites, présents à l'intérieur d'une habitation de pulvériser, dans les pièces de l'habitation, des produits insecticides conditionnés, notamment, sous forme d'aérosol.

Les aérosols classiques contiennent habituellement un mélange de produits insecticides, de solvants organiques, de gaz propulseur sous pression.

L'utilisation de ces gaz propulseurs traditionnels (type butane, propane) ont notamment pour inconvénients :

- de présenter une certaine toxicité pour les utilisateurs et l'environnement ;

- de provoquer, pendant l'utilisation de ces aérosols, des risques très importants d'inflammabilité et d'explosion, surtout si cette utilisation est opérée dans des volumes restreints et mal aérés en présence d'une source quelconque incandescente (de multiples accidents ont été observés ces dernières années).

Par ailleurs, sous l'effet de la chaleur, le risque d'auto-explosion dû à la présence de ces gaz comprimés est amplifié par leurs caractères inflammables et peut être à l'origine de déclenchement d'incendie.

D'autre part, les produits insecticides contenus dans ces aérosols sont des composés organiques hydrophobes rendus solubles par l'addition de solvants organiques. Or, la présence importante de solvants organiques dans les compositions insecticides à vaporiser, à pulvériser ou à

- 2 -

nébuliser, engendre notamment les inconvénients suivants

- la composition insecticide devient encore plus inflammable et explosive ;

- elle devient irritante pour les muqueuses, piquant les yeux et la gorge de l'utilisateur ou des personnes présentes dans la pièce à traiter et à déparasiter ;

- elle présente un certain caractère de toxicité pour l'homme et les animaux domestiques ;

- elle peut tacher le mobilier, les tissus d'ameublement...

- elle peut altérer les revêtements en plastiques ou en plexiglass ;

- elle présente certains caractères phytotoxiques.

Selon le document US-A-4 195 083, on pourrait renoncer à l'addition de solvant lorsque les composés "pesticides" sont sous forme liquide. Toutefois, l'émulsion ainsi formée avec de l'eau est une émulsion blanche de particules grossières peu propice à être utilisée dans des aérosols et/ou pulvérisateurs, atomiseurs, nébuliseurs.

Selon le document EP A-149 051, la tendance actuelle serait de remplacer les solvants par l'eau. Il cite, dans ce sens, plusieurs documents (à savoir : DE-OS-3011611, EP-A-074329, EP-A-062181) concernant des solutions ou des émulsions qui ne sont pas suffisamment stables pour être utilisables dans des pulvérisateurs ou vaporisateurs.

En effet, selon le document DE-OS-3011611, on additionne, pour la solubilisation des principes actifs, des agents épaississants qui n'empêcheraient pas la sédimentation de ces derniers si la solution était diluée dans l'eau.

Selon le document EP-A-074329, les concentrés de principes actifs, dilués avec de l'eau, donnent des émulsions ou des dispersions "relativement" stables.

Selon le document EP-A-062181, les émulsions ne sont pas des solutions claires.

Il est également mentionné, dans le document EP-A-149051, que des systèmes clairs peuvent être obtenus par l'utilisation d'émulsionnants non ioniques particuliers sans qu'il ne soit précisé la structure de ces émulsionnants

ni le document qui les décrit.

En outre, aucun de ces documents ne dévoile l'utilisation, dans des compositions insecticides aqueuses, de la tétraméthrine, grosse molécule (ayant des propriétés
5 insecticides) et qui est très peu soluble dans l'eau.

Un objet de l'invention est donc de remédier aux inconvénients susmentionnés des compositions insecticides et parasitocides et de leur utilisation dans des aérosols classiques en proposant une composition insecticide et
10 parasiticide aqueuse stable pouvant avantageusement être contenue soit dans le sac ou poche d'un aérosol de type "EP SPRAY SYSTEM" renfermant de l'air comprimé soit dans un aérosol de type traditionnel utilisant, comme gaz propulseur, de l'air comprimé ou de l'azote, soit encore
15 dans un simple pulvérisateur manuel.

Selon l'invention, ce but est atteint grâce à une composition insecticide et parasiticide aqueuse remarquable par le fait qu'elle comporte, d'une part, au moins deux composés pyréthrinoïdes (comme principes actifs) qui peuvent
20 être avantageusement constitués par la combinaison de la tétraméthrine avec au moins un dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé et, d'autre part au moins un dérivé de condensation à partir de l'oxyde d'éthylène (comme agent tensio-actif non ionique-

25 Grâce à l'utilisation de ce type de tensio-actif, les pyréthrinoïdes (ou principes actifs) sont contenus dans des microvésicules (formées par ce dernier) dispersées dans l'eau, ce qui forme une microémulsion.

La composition insecticide et parasiticide selon l'invention sous forme de microémulsion procure les
30 avantages suivants :

- la structure chimique des principes actifs contenus dans les microvésicules de tensio-actifs (ou TA) n'est pas altérée et leurs propriétés insecticides restent alors
35 intactes ;

- les microvésicules n'ont pas tendance à la coalescence (alors que c'est le cas pour les macroémulsions formées de macrovésicules), de sorte que le système est

thermodynamiquement stable.

- la composition insecticide étant stable et limpide, elle peut être propulsée grâce à des aérosols type "EP SPRAY SYSTEM" ou traditionnels ainsi que par l'utilisation de
5 pulvérisateurs mécaniques évitant ainsi les risques de pollution, d'explosion, d'auto-inflammation que présentent les aérosols contenant des solvants organiques et des gaz propulseurs explosifs et inflammables (type butane, propane).

L'excipient de la microémulsion étant de l'eau, cela
10 entraîne également les avantages suivants de la composition insecticide et parasiticide suivant l'invention ;

- absence de toxicité ;
- elle ne tache pas les meubles ni les habits ;
- elle est incolore et sans odeur ;
- 15 - elle ne pique pas les yeux, ni les muqueuses ;
- elle évite les risques d'auto-inflammation ;
- elle ne présente aucun risque pour les manipulations pendant sa fabrication ;
- elle ne présente aucun risque d'utilisation (même pour
20 les enfants en bas âge).

Selon une autre caractéristique de l'invention les agents pyréthrinoïdes comprennent d'une part :

- de la tétraméthrine (intéressante pour ses propriétés insecticides) et d'autre part,
- 25 - au moins, un dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé pour compléter l'action insecticide de la tétraméthrine.

Les dérivés phénoxybenzyloxycarbonylés sont des agents de mortalité présentant une bonne stabilité à la lumière et peuvent correspondre de préférence à de la perméthrine
30 (agent de mortalité) et, le cas échéant, à de la cyperméthrine (agent de mortalité très efficace pour les insectes rampants).

Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition insecticide et parasiticide aqueuse renferme un
35 ou plusieurs synergistes pour exalter l'activité biologique des principes actifs.

Par exemple, l'adjonction d'un synergiste tel que le butoxyde de pipéronyle potentialise l'activité des

pyréthrinoïdes et en augmente ainsi l'efficacité biologique, tout en réalisant de substantielles économies sur le prix de revient de la composition en formulation.

D'autre part, le procédé de fabrication de cette
5 composition selon l'invention est simple, aisé et rapide à mettre en oeuvre, contrairement à la préparation d'émulsion de type huile dans l'eau des systèmes antérieurs qui est délicate et longue. En effet, cette dernière nécessite l'addition très lente et sous agitation de la phase
10 organique à la phase aqueuse.

Les buts, caractéristiques et avantages ci-dessus et d'autres encore ressortiront mieux de la description qui suit.

La composition insecticide et parasiticide aqueuse
15 comprend, en combinaison, au moins deux pyréthrinoïdes et au moins un agent tensio-actif, non ionique, constitué par un dérivé de condensation à partir de l'oxyde d'éthylène.

De manière avantageuse, les pyréthrinoïdes choisis sont, d'une part, de la tétraméthrine dont la formule IUPAC est
20 (1 RS)-cis, trans diméthyl-2,2 (méthyl-2prop-1-enyl)-3 cyclopropanecarboxylate de cyclohexène-1 dicarboximido-1,2-méthyle et, d'autre part, un dérivé phénoxybenzyloxy-carbonylé tel que la perméthrine, décaméthrine, la cyperméthrine, etc... De façon préférentielle, il s'agit de
25 la perméthrine qui correspond à un mélange de 25 isomères cis pour 75 isomères trans de (1 RS)-cis, trans dichloro-2,2-vinyl) 3diméthyl 2,2 cyclopropanecarboxylate de phénoxy-3-benzyle.

A titre indicatif, la proportion en principes actifs de
30 la composition insecticide et parasiticide aqueuse selon l'invention est :

- 0,10 à 0,60 % de tétraméthrine
- 0,15 à 0,30 % de perméthrine

De manière avantageuse, la composition insecticide et
35 parasiticide selon l'invention comprend également un synergiste des pyréthrinoïdes, par exemple du butoxyde de pipéronyle.

A titre indicatif, ce dernier peut être présent de 0,50

à 3 % dans la composition insecticide et parasiticide selon l'invention.

Pour une composition insecticide destinée plus spécialement à lutter contre les insectes rampants, on additionne comme dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé, de préférence, de la cyperméthrine, dont la formule IUPAC est (1RS)cis, trans(dichloro2,2vinyl)-3diméthyl-2,2 cyclopropanate carboxylate de (RS)-alpha-cyanophénoxy-3-benzyle.

10 L'association de la tétraméthrine et de la cyperméthrine aux spectres insecticides complémentaires constitue un redoutable produit de destruction de parasites et d'insectes avec un pouvoir de rémanence très important de plusieurs semaines. Cette action est, de plus, synergisée par le butoxyde de pipéronyle.

A titre indicatif, la proportion de cyperméthrine est de 0,30 à 0,60 % dans la composition parasiticide et insecticide selon l'invention.

L'excipient ou véhicule de cette composition parasiticide et insecticide selon l'invention est de l'eau déminéralisée.

Pour disperser de façon uniforme les principes actifs (la tétraméthrine et la perméthrine et, le cas échéant, la cyperméthrine) dans l'excipient, on utilise au moins un dérivé de condensation à partir de l'oxyde d'éthylène comme, par exemple, un dérivé de condensation de l'oxyde d'éthylène sur l'huile de ricin ou sur le dodécanol.

On obtient ainsi une microémulsion dont les vésicules contenant les principes actifs (les pyréthrinoïdes) ont un diamètre ne dépassant pas les 20 microns ce qui donne une microémulsion insecticide et parasiticide claire et stable dans le temps.

De façon avantageuse, un deuxième tensio-actif constitué par des esters d'acide gras et de polyglycols est additionné. A titre indicatif, la proportion de tensio-actifs dans la composition insecticide et parasiticide selon l'invention est comprise entre 10 et 20 %.

- 7 -

Une composition insecticide et parasiticide selon l'invention comporte, par exemple, les proportions ci-après des composants susmentionnés, à savoir :

- | | | |
|---|--------------------------|---------------|
| | - tétraméthrine | 0,10 à 0,60 % |
| 5 | - perméthrine | 0,15 à 0,30 % |
| | - butoxyde de pipéronyle | 0,50 à 3 % |
| | - tensio actifs | 10 à 20 % |
| | - eau déminéralisée | QSP 100 %. |

Selon la destination de la composition insecticide selon l'invention, on peut substituer, à la perméthrine, un autre dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé, de préférence constitué par de la cyperméthrine à 0,30 - 0,60 % ou tout autre agent insecticide spécifique à certains types d'insectes ou on peut incorporer à la fois la perméthrine et la cyperméthrine.

Il est également incorporé dans ladite composition selon l'invention des agents stabilisateurs, des agents anti-mousse, du parfum, des conservateurs.

Le procédé de préparation de la composition suivant l'invention consiste en :

- chauffer au préalable entre 40° C et 50° C, la perméthrine,
- dissoudre la tétraméthrine dans le butoxyde de pipéronyle,
- 25 - mélanger la perméthrine, le mélange tétraméthrine-butoxyde de pipéronyle, la cyperméthrine (le cas échéant), avec les tensio-actifs,
- additionner la quantité d'eau (QSP 100),
- mettre ce mélange sous agitation,
- 30 - filtrer et conditionner.

Selon un mode d'utilisation avantageux, pour un usage dans les locaux d'habitation ou autres, la composition insecticide et parasiticide selon l'invention peut être répandue sans qu'aucun gaz ne soit libéré dans l'atmosphère.

En effet, cette composition insecticide pourra :
- soit être introduite dans le sac d'un aérosol de type "EP SPRAY SYSTEM". On obtient ainsi une vaporisation de la composition insecticide et parasiticide par l'action de la

compression due à l'air comprimé se trouvant entre le sac contenant la micro-émulsion insecticide et le corps de l'aérosol.

-soit être introduite dans un vaporisateur manuel simple.

REVENDEICATIONS

1. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux pyréthrinoïdes qui peuvent être avantageusement constitués
5 par la combinaison de la tétraméthrine avec au moins un dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé et au moins un dérivé de condensation de l'oxyde d'éthylène comme tensio-actif.
2. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comporte un
10 deuxième tensio actif constitué d'ester d'acide gras et de polyglycol.
3. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé est de la perméthrine.
- 15 4. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le dérivé phénoxybenzyloxycarbonylé est de la cyperméthrine.
5. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon
20 l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle renferme, en outre, un synergiste des pyréthrinoïdes.
6. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon la revendication 5 caractérisée en ce que le synergiste est
25 du butoxyde de pipéronyle.
7. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 5 et 6 caractérisée en ce qu'elle est constituée de :
 - 0,10 à 0,60 % de tétraméthrine
 - 30 - 0,15 à 0,30 % de perméthrine

- 10 -

- 0,50 à 3,00 % de butoxyde de pipéronyle
- 10 à 20 % de tensio-actifs
- eau déminéralisée QSP 100 %

et en ce que cette composition est de préférence utilisée pour la destruction des insectes volants.

8. - Composition insecticide et parasiticide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la composition est constituée de :

- 0,10 à 0,60 % de tétraméthrine
- 0,15 à 0,30 % de perméthrine
- 0,30 à 0,60 % de cyperméthrine
- 0,50 à 3,00 % de butoxyde de pipéronyle
- 10 à 20 % de tensio-actifs
- eau déminéralisée QSP 100 %

et en ce que cette composition est de préférence, utilisée pour la destruction des insectes rampants.

9. - Procédé pour la préparation de la composition insecticide et parasiticide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé, en ce que

- l'on chauffe au préalable entre 40°C et 50°C la perméthrine et on dissout la tétraméthrine dans le butoxyde de pipéronyle ;

- puis on mélange la perméthrine, le mélange tétraméthrine-butoxyde de pipéronyle, la cyperméthrine (le cas échéant), avec les tensio-actifs ;

- agiter ce mélange jusqu'à dissolution complète ;
- additionner la quantité d'eau (QSP 100) ;
- mettre ce mélange sous agitation ;
- filtrer et conditionner.

10. - Procédé d'utilisation de la composition insecticide et parasiticide aqueuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que cette composition est pulvérisée au moyen d'un aérosol à air comprimé dans le sac duquel a été introduite ladite composition, ou bien, au moyen d'un simple pulvérisateur.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 511279
FR 9500916

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 21, 20 Novembre 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 189599, * abrégé *	1,3,5,10
Y	& CN-A-8 703 100 (JIANGSU INSTITUTE OF PLANTS) 2 Novembre 1988 ---	2,4,6-9
Y	GB-A-2 058 569 (MONTEDISON SPA) 15 Avril 1981 * page 1, colonne 1, ligne 58 - colonne 2, ligne 75 * * page 2, colonne 1, ligne 16 - ligne 25 *	2
Y	EP-A-0 327 467 (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZET) 9 Août 1989 * page 2, ligne 6 - ligne 54 *	4,8,9
Y	K.NAUMANN 'Synthetic Pyrethroid Insecticides: Structures and Properties, vol.4' 1990, SPRINGER, BERLIN, DE chapter 3.4 'Factors Enhancing the Action of Pyrethroids Against Insects' * page 110, alinéa 6 * * page 113, alinéa 3 *	6-9

X	DE-A-27 04 066 (NEUDORFF & CO CHEM FAB W) 3 Août 1978 * revendications 1,4 * * page 4, alinéa 2 * * page 5, alinéa 1 * * page 6; exemple 3 *	1-3,9,10

	-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
17 Octobre 1995		Lamers, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 (01.82) (P04C13)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 215 303 (JOHNSON & SON INC S C) 25 Mars 1987 * colonne 2, ligne 23 - ligne 43 * * colonne 3, ligne 41 - colonne 4, ligne 4 * * colonne 4, ligne 21 - ligne 26 * * page 4, colonne 5, ligne 1 - colonne 6, ligne 15 * ---	1-3
A	DATABASE WPI Week 7132 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 71-53154S [32] & JP-A-46 028 440 (SANKYO) , 18 Août 1971 * abrégé * ---	1-10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5, 2 Août 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 29582, * abrégé * & JP-A-51 035 436 (DAINIPPON JOCHUGIKU) 25 Mars 1976 -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
17 Octobre 1995		Lamers, W
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		