

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156754 B



(21) Patentansøgning nr.: 3679/82

(51) Int.Cl.⁴ A 01 N 57/12

(22) Indleveringsdag: 17 aug 1982

(41) Alm. tilgængelig: 19 feb 1983

(44) Fremlagt: 02 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 aug 1981 DE 3132610

(71) Ansøger: *Bayer Aktiengesellschaft; 5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Wolfgang *Behrenz; DE, Manfred *Schuette; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Pesticide midler og deres anvendelse

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2928465
Andre publikationer. Research Disclosure, m. 207, side
298-299 (1981). Pesticide mixturer for control of in-
sect pest.

(57) Sammen drag:

forbindelse og deres blandinger skal være omfattet, og

II. O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-phosphat
("virksomt stof 3") og eventuelt

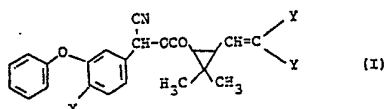
III. 2-isopropoxy-phenyl-N-methylcarbamate ("virk-
somt stof 4").

Blandingerne kan anvendes i midler til
bekæmpelse af skadelige organismer på husholdnings- og
hygiejneområdet, især i form af aerosoler og oliesprøjte-
midler.

3679-82

Hidtil ukendte blandinger med synergistisk
virkning mod arthropoder, især insekter og spindemider,
består af

I. et pyrethroid med formlen



i hvilken a) X betyder fluor, og Y betyder chlor ("virk-
somt stof 1"), eller b) X betyder hydrogen, og Y betyder
brom ("virksomt stof 2"), hvorhos til enhver tid de
stereoisomere (enantiomere og diastereomere) af denne

156754 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte pesticide midler indeholdende blandinger af de kendte virksomme stoffer 2,2-dimethyl-3-dichlorvinyl-cyclopropancarboxylsyre- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester (1) eller 5 2,2-dimethyl-3-dibromvinyl-cyclopropancarboxylsyre- α -cyano-3-phenoxybenzylester (2) og O,O-dimethyl-O-2,2-dichlorvinyl-phosphat (dichlorvos) (3) og 2-isopropoxy-phenyl-N-methylcarbammat (propoxur) (4) i bestemte mængdeforhold, og opfindelsen angår desuden anvendelsen af disse midler til bekæmpelse af arthropoder inden for husholdnings- og hygiejnesektoren. 10

Det er allerede kendt, at bl.a. propoxur og dichlorvos har en god virkning mod insekter og spindemider, og det er således kendt fra Research Disclosure, nr. 207, juli 1981, 15 side 298-299, at der kan opnås bl.a. en synergistisk virkning ved blanding af visse kendte pesticid virksomme forbindelser; det angives således, at man med fordel kan anvende blandinger af 2,2-dimethyl-3-dichlorvinyl-cyclopropancarboxylsyre- α -cyano-3-phenoxy-4-fluorbenzylester eller 2,2- 20 dimethyl-3-dibromvinyl-cyclopropancarboxylsyre- α -cyano-3-phenoxybenzylester og dichlorvos. Ifølge DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.928.465 kan der som pesticide midler anvendes blandinger af phenoxybenzyloxycarbonylderivater, der kan være ét af de to ovenfor førstnævnte stoffer, en carbaminsyreester og/eller en phosphorsyreester. 25

De ovennævnte virksomme stoffer har i mange år med godt resultat været anvendt til bekæmpelse af skadelige organismer, især til bekæmpelse af skadedyr i hjemmet. Ved stigende resistens lider de imidlertid ligesom hidtil alle 30 under den praktiske anvendelse forekommende insecticider i tidens løb af visse virkningstab, som i bestemte tilfælde kan begrænse deres anvendelsesmulighed. Konsekvensen deraf er, at de nødvendige anvendelseskoncentrationer og anvendelsesmængder til bekæmpelse af resistente skadelige organismer 35 stadig må forøges yderligere for stadig at opnå en tilfredsstillende virkning, indtil der endelig er nået en grænse,

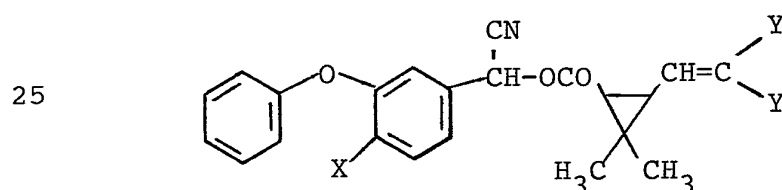
ved hvilken anvendelsen fremfor alt af økonomiske og anvendelsestekniske årsager ikke længere er hensigtsmæssig eller mulig. Udviklingen af resistente insektpopulationer bliver særlig problematisk ved, at deres resistens ikke blot sigter
 5 mod et bestemt insecticid, men at alle virksomme stoffer fra den samme klasse af virksomme stoffer og endog fra flere i virkningen lignende klasser af virksomme stoffer som regel er indbefattet.

Løsningen på opgaven om at tilvejebringe egnede midler
 10 til bekæmpelse af resistente skadelige organismer inden for husholdnings- og hygiejneområdet har derfor særdeles stor betydning.

Ifølge opfindelsen har de nu vist sig, at pesticide midler indeholdende de ovennævnte forbindelser (1) eller
 15 (2), (3) og (4) på overraskende måde udøver en synergistisk effekt, som ikke kunne forudses på baggrund af den ovenfor omtalte, kendte teknik, jfr. også de følgende resultater af sammenligningsforsøg.

Opfindelsen angår således pesticide midler indehol-
 20 dende blandinger af virksomme stoffer bestående af
 I. et pyrethroid med formlen

(I)

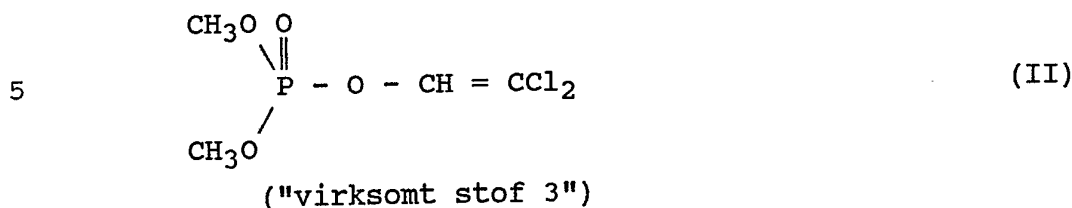


30 i hvilken a) X betyder fluor, og Y betyder chlor ("virksomt stof 1"), eller b) X betyder hydrogen, og Y betyder brom ("virksomt stof 2"), hvorhos til enhver tid de stereoisomere (enantiomere, diastereomere) af disse forbindelser samt deres blandinger skal være omfattet,

35

II. O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl-phosphat (almen

betegnelse: dichlorvos) med formlen



og

10 III. 2-isopropoxy-phenyl-N-methylcarbamat (almen betegnelse: propoxur) med formlen



15 ("virksomt stof 4"),

hvorhos mængdeforholdene (vægtdele) for de virksomme stoffer 1 eller 2, 3 og 4 ligger mellem 1:100:100 og 1:1:1.

Disse midler har en særlig kraftig virkning mod arthropoder, især mod insekter og spindemider, og desuden har de egenskaber, som muliggør deres anvendelse inden for husholdnings- og hygiejneområdet på fremragende måde.

De virksomme stoffer 2, 3 og 4 er kendte handelsprodukter, og det virksomme stof 1 er kendt fra DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.706.264 og fra US-patentskrift nr. 4.218.469.

På overraskende måde er virkningen af kombinationen ifølge opfindelsen af de virksomme stoffer ud fra de virksomme stoffer 1 eller 2, 3 og 4 væsentligt større end summen af virkningen af enkeltforbindelserne mod de på husholdnings- og hygiejneområdet vigtige skadelige organismer. Der foreligger således her ved de særlige kombinationer ifølge opfindelsen en ægte synergistisk effekt, også over for stærkt resistente skadelige organismer ved husholdningen og hygiejenen.

Den foreliggende opfindelse angår således pesticide midler indeholdende virksomme stoffer 1 eller 2, 3 og 4 (midler til bekæmpelse af skadelige organismer), især aerosoler og oliesprøjtemidler, og deres anvendelse til bekæmpelse af arthropoder, navnlig af insekter og spindemider og

ganske særlig foretrukket af insekter, som forekommer inden for husholdnings- og hygiejneområdet.

Mængdeforholdene af de virksomme stoffer indbyrdes kan i de her omhandlede blandinger af virksomme stoffer
5 eller midler til bekæmpelse af skadelige organismer som angivet svinge inden for relativt store områder. Til opnåelse af optimale resultater ligger mængdeforholdene (vægtdele) for de tre komponenter virksomt stof 1 eller 2, virksomt stof 3 og virksomt stof 4 mellem 1:100:100 og 1:10:10. Herved
10 kan også mængdeforholdet for komponenterne virksomt stof 3 og 4 til hinanden variere inden for de angivne rammer. Disse mængdeforhold skal naturligvis ikke svare til hele tal.

Særligt foretrukne er blandinger af virksomme stoffer eller midler til bekæmpelse af skadelige organismer, i hvilke
15 mængdeforholdene (vægtdele) for de virksomme stoffer 1 eller 2 og de virksomme stoffer 3 og 4 ligger ved ca. 1:20:20, ca. 1:20:40, ca. 1:50:100 eller ca. 1:100:100.

De her omhandlede midler til bekæmpelse af skadelige organismer til husholdnings- og hygiejneformål har en ud-
20 mærket udryddelsesvirkning og mortalitet på de mest forskelligartede skadelige insekter og spindemider, navnlig insekter.

Den hurtige udryddelsesvirkning har herved især ved bekæmpelsen af skadedyr i hjemmet stor betydning, idet den,
25 der anvender midlerne, lægger særlig vægt på en hurtig fjernelse af denne gene, fremfor alt af hygiejniske grunde. De nye midler til bekæmpelse af skadelige organismer er i forhold til de mod carbamater, phosphor(phosphon)syreestere og pyrethroider resistente skadelige organismer meget virksom-
30 mere og kan derfor i langt ringere mængder eller koncentrationer og med bedre resultat anvendes som midler til bekæmpelse af skadelige organismer, end midler, som kun indeholder forbindelser med formlen I eller dichlorvos eller propoxur. Midlerne til bekæmpelse af skadelige organismer må i deres
35 totale egenskaber specielt tilpasses forbrugerkredsen på husholdnings- og hygiejneområdet, hvilket nødvendiggør et

ganske specielt udvalg af de virksomme stoffer (og tillige af tilsætningsstofferne).

Foruden en hurtig udryddelsesvirkning udmærker de her omhandlede kombinationer af virksomme stoffer eller
5 midler til bekæmpelse af skadelige organismer sig også ved en langvarig residualvirkning på de mest forskellige underlag.

Som virksomt stof 1 er 2,2-dimethyl-3-dichlorvinyl-cis/trans-cyclopropancarboxylsyre- α -cyano-3-phenoxy-4-fluor-
10 benzylesteren den foretrukne, og som virksomt stof 2 er 2,2-dimethyl-3-dibromvinyl-cyclopropancarboxylsyre-1R-cis- α -cyano-3-phenoxybenzylesteren den foretrukne.

Til de ovennævnte skadelige organismer hører f.eks. de følgende skadelige organismer:

15 Fra ordenen Thysanura: f.eks. *Lepisma saccharina*.

Fra ordenen Orthoptera: f.eks. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica* og *Aceta domesticus*.

Fra ordenen Dermaptera: f.eks. *Forficula auricularia*.

20 Fra ordenen Isoptera: f.eks. *Reticulitermes* spp.

Fra ordenen Heteroptera: f.eks. *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* og *Triatoma* spp.

Fra ordenen Lepidoptera: f.eks. *Ephestia kuehniella* og *Galleria mellonella*.

25 Fra ordenen Coleoptera: f.eks. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Sitophilus* spp., *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Luctus* spp., *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp. og *Tenebrio molitor*.
30

Fra ordenen Hymenoptera: f.eks. *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* og *Vespa* spp.

Fra ordenen Diptera: f.eks. *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,
35 *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya*

spp., *Stomoxys* spp. og *Tabanus* spp.

Fra ordenen Siphonaptera: f.eks. *Xenopsylla cheopis* og *Ceratophyllus* spp.

5 Fra ordenen Arachnida: f.eks. *Scorpio maurus* og *Latro-*
dectus mactans.

Fra ordenen Acarina: f.eks. *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Boophilus* spp.,
Rhipicephalus spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp. og *Xiodes*
spp.

10 Kombinationerne af virksomme stoffer kan omdannes
til de sædvanlige præparater inden for husholdnings- og
hygiejneområdet.

Som allerede nævnt er aerosoler (især i sprøjtedåser)
og oliesprøjtemidler de foretrukne som præparater til kom-
15 binationerne af virksomme stoffer.

Aerosol-sammensætningerne består fortrinsvis af de
nævnte kombinationer af virksomme stoffer, opløsningsmidler
såsom lavere alkoholer, f.eks. methanol, ethanol, propanol
og butanol, ketoner, f.eks. acetone og methylethylketon,
20 paraffincarbonhydrider (f.eks. kerosener) med kogeområder
fra ca. 50 til ca. 250°C, chlorerede carbonhydrider, f.eks.
methylenchlorid eller 1,1,1-trichlorethan, aromatiske carbon-
hydrider, f.eks. toluen, xylen og vand, endvidere hjælpestof-
fer såsom emulgatorer, f.eks. sorbitanmonooleat, oleylethoxy-
25 lat med 3-7 mol ethylenoxid og fedtalkoholethoxylat, par-
fumeolier såsom etheriske olier, estere af middel-fedtsyrer
med lavere alkoholer, aromatiske carbonylforbindelser, even-
tuelt stabilisatorer såsom natriumbenzoat, amfotere tensider,
lavere epoxider, triethylorthoformiat og om fornødent driv-
30 gasser, f.eks. propan, butan, fluorchlorcarbonhydrider,
dimethylether, carbondioxid, dinitrogenoxid eller blandinger
af disse gasser.

Aerosol-blandingen som helhed findes ved sprøjtedåser
i en egnet, tilstrækkelig trykfast emballage. Materialet af
35 denne emballage kan være metal (jern, fortinnet, eller alu-
minium) med eller uden separat indvendig beskyttelseslak;

endvidere er glas med eller uden formstofkappe og bestemte formstoffer egnede (f.eks. polyamid og polypropylen).

Til aerosolemballagen hører der en egnet, automatisk lukkende ventil med i anvendelsestilfældet optimerede teknisk-fysiske parametre såsom dyseåbninger, dysens art, tætningsmaterialer etc. Til sikring mod uforsætlig betjening af ventilen er aerosolemballagen fortrinsvis forsynet med en egnet beskyttelseskappe.

Oliespray-præparaterne adskiller sig principielt fra aerosolsammensætningerne ved, at der ikke anvendes nogen drivgasser, da der til forstøvning som regel skal anvendes en mekanisk pumpe. De anvendte opløsningsmidler og øvrige hjælpemidler adskiller sig praktisk taget ikke fra de i aerosolsammensætninger gængse midler.

Pakmaterialet til disse præparater er langt mindre kritisk, idet der principielt kun forlanges tæthed og bestandighed mod fyldmaterialet. Således er f.eks. metaller såsom jern, overvejende fortinnet og/eller lakeret, og aluminium egnede. Endvidere er glas og bestemte formstoffer, f.eks. polyvinylchlorid, polyethylen og polypropylen, egnede.

Valget af de til enhver tid foreliggende opløsningsmidler og øvrige tilsætningsstoffer samt arten af sprøjtedåserne og emballagen retter sig efter de forhåndenværende materialer, efter de særlige anvendelsesformål samt efter kravene til produkternes oplagringsevne og kan let træffes af fagmanden under anvendelse af sin faglige viden og eventuelt ved hjælp af simple alment kendte undersøgelsesmetoder.

Præparaterne indeholder i almindelighed mellem 0,5 og 90 vægt-% af kombinationerne af virksomme stoffer, fortrinsvis mellem 0,5 og 60%.

Anvendelsen sker på sædvanlig måde tilpasset efter anvendelsesformerne.

På grund af deres særlige egenskaber kan de her omhandlede blandinger af virksomme stoffer eller deres formuleringer anvendes på et bredt område til bekæmpelse af arthropoder, navnlig af insekter. Foretrukne anvendelsesom-

råder er den erhvervsmæssige og private hygiejne, f.eks. skoler, sygehuse, næringsmiddelforarbejdende virksomheder og husholdninger, den erhvervsmæssige og private forrådsbeskyttelse, f.eks. næringsmiddelsubstrater, samt anvendelsen i landbruget og ved dyrehold, f.eks. bekæmpelse af staldfluer.

Fremstillingen af de omhandlede midler til bekæmpelse af skadelige organismer illustreres nærmere ved hjælp af følgende eksempler.

10

Formuleringseksempler:

15	1)	<u>Sprayformulering (Sammenligningseksempel)</u>	Vægtdele
		Virksomt stof 1	0,025
		Virksomt stof 3	0,5
		Methylenchlorid	25,0
		Desodoriseret kerosen/blanding af mættede, aliphatiske carbonhydrider (f.eks. isododecan)	12,37
		Parfumeolie	0,03
		Stabilisator (butylenoxid, triethylorthoformiat)	0,1
20		Drivmiddel: propan/butan (15:85)	61,975
25	2)	<u>Sprayformulering (Sammenligningseksempel)</u>	Vægtdele
		Virksomt stof 2	0,01
		Virksomt stof 3	1,0
		Methylenchlorid	25,0
		Desodoriseret kerosen	12,37
		Parfumeolie	0,003
		Stabilisator (som eksempel 1)	0,1
30		Drivmiddel: propan/butan (15:85)	61,517
35	3)	<u>Sprayformulering (ifølge opfindelsen)</u>	Vægtdele
		Virksomt stof 1	0,025
		Virksomt stof 3	1,0
		Virksomt stof 4	1,0

	Methylenchlorid	25,0
	Desodoriseret kerosen	12,37
	Parfumeolie	0,03
	Stabilisator (som eksempel 1)	0,1
5	Drivmiddel: propan/butan (15:85)	60,475
4)	<u>Sprayformulering (ifølge opfindelsen)</u>	Vægtdele
	Virksomt stof 2	0,03
	Virksomt stof 3	1,0
10	Virksomt stof 4	1,0
	Methylenchlorid	25,0
	Desodoriseret kerosen	12,37
	Parfumeolie	0,03
	Stabilisator (som eksempel 1)	0,1
15	Drivmiddel: propan/butan (15:85)	60,47
5)	<u>Oliesprøjtemiddelformulering (Sammen-</u>	Vægtdele
	<u>ligningseksempel)</u>	
	Virksomt stof 1	0,01
20	Virksomt stof 3	0,5
	Xylen	2,0
	Desodoriseret kerosen	97,49
6)	<u>Oliesprøjtemiddelformulering (Sammen-</u>	Vægtdele
25	<u>ligningseksempel)</u>	
	Virksomt stof 2	0,005
	Virksomt stof 3	0,5
	Xylen	1,0
	Desodoriseret kerosen	98,495
30	7) <u>Oliesprøjtemiddelformulering (ifølge</u>	Vægtdele
	<u>opfindelsen)</u>	
	Virksomt stof 1	0,02
	Virksomt stof 3	0,5
35	Virksomt stof 4	1,0
	Xylen	2,0

	Isopropanol	10,0
	Desodoriseret kerosen	86,48
8)	<u>oliesprøjtemiddelformulering (ifølge</u>	Vægtdele
5	<u>opfindelsen)</u>	
	Virksomt stof 2	0,01
	Virksomt stof 3	1,0
	Virksomt stof 4	0,5
	Xylen	2,0
10	Isopropanol	10,0
	Desodoriseret kerosen	86,49

Virkningen af de omhandlede kombinationer af virksomme stoffer illustreres ved hjælp af følgende eksempler:

15

Biologiske eksempler

Sprøjtedåser eller oliesprøjtemidler, som enten kun indeholder virksomt stof 1 eller virksomt stof 2 eller virksomt stof 3 eller virksomt stof 4, udsprøjtes ligesom sprøjtedåser eller oliesprøjtemidler, som indeholder de virksomme stoffer 1 eller 2 og 3 eller de virksomme stoffer 1 eller 2 og 3 og 4 i kombinationer, i rum på 30 m³. Forinden ophænges der i rummene 3 ståltrådsbure med hver 20 mod carbamater, phosphor-(phosphon)-syreestere og pyrethroider stærkt resistente Musca domestica (♂♂, stamme Hans). Efter spredningen (ved forstøvning) af hver gang 17 g af formuleringerne pr. rum lukkes rummene, og virkningen på fluerne kontrolleres fortløbende gennem et vindue i op til 1 time. Det undersøges, efter hvor mange minutter 50% af forsøgsdyrene er faldet om på ryggen (udryddelse) resultat: K.D.* 50-værdier). De fremkomne tal er angivet i den følgende tabel:

30

* Knock-down virkning i minutter efter anvendelsen

Tabel, forsøgsfluer

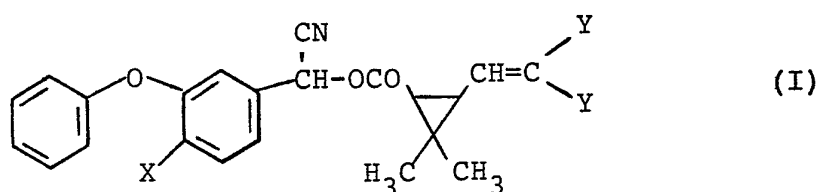
Musca domestica (stamme Hans, hanfluer, multiresistente)

	Virksomme stoffer	% (vægt) virksomme stof- fer i formuleringen	Knock-down-virkning i minutter efter udspredning KD 50
5			
	1	0,025 - 0,1	ingen
10	2	0,01 - 0,08	ingen
	3	0,5 - 1,0	ingen
	4	0,5 - 2,0	ingen
15	A) 1 + (kendt) 3	0,025 + 1,0	17
20	1 + 3 (iflg. opf.)	0,025 + 1,0	13
25	+ 4	+ 1,0	(Forbedring med 23%)
30	B) 2 + (kendt) 3	0,03 + 1,0	13
35	2 + 3 + 4	0,03 + 1,0 + 1,0	11 (Forbedring med 15%)
40	"ingen" betyder, at der inden for 1 time ikke er opnået nogen KD 50.		

P a t e n t k r a v .

1. Pesticide midler indeholdende blandinger af virksomme stoffer bestående af

I. et pyrethroid med formlen



10

i hvilken a) X betyder fluor, og Y betyder chlor ("virksomt stof 1"), eller b) X betyder hydrogen, og Y betyder brom ("virksomt stof 2"), hvorhos til enhver tid de stereoisomere (enantiomere og diastereomere) af denne forbindelse og deres

15 blandinger skal være omfattet, og

II. O,O-dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)phosphat ("virksomt stof 3") og

III. 2-isopropoxy-phenyl-N-methylcarbammat ("virksomt stof 4"), hvorhos mængdeforholdene (vægtdele) for de virksomme

20 stoffer 1 eller 2, 3 og 4 ligger mellem 1:100:100 og 1:1:1.

2. Pesticide midler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængdeforholdene (vægtdele) for de virksomme stoffer 1 eller 2, 3 og 4 ligger mellem 1:100:100 og 1:10:10.

3. Pesticide midler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængdeforholdene (vægtdele) for de virksomme stoffer 1 eller 2, 3 og 4 ligger ved ca. 1:20:20, ca. 1:20:40, ca. 1:50:100 eller ca. 1:100:100.

4. Pesticide midler ifølge krav 1 i form af aerosoler og oliesprøjtemidler til anvendelse i husholdnings- og hygiejnesektoren.

5. Anvendelsen af pesticide midler ifølge krav 1-4 til bekæmpelse af arthropoder inden for husholdnings- og hygiejnesektoren.