

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1001444A3

NUMERO DE DEPOT : 8801404

Classif. Internat.: A01N

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 31 Octobre 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 14 Décembre 1988 à 14h05  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED  
15 Kitahama-5-chome Higashi-ku, OSAKA(JAPON)

représenté(e)s par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes),  
Avenue d' Auderghem 33 Bte 4 - 1040 - BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : AEROSOL INSECTICIDE A BASE D'EAU ET DE PYRETHROIDE(S).

Priorité(s) 15.12.87 JP JPA62318183

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 31 Octobre 1989  
PAR DELEGATION SPECIALE :

D. VANDERGHEYNST  
Conseiller-adjoint à l'Office  
de la Propriété Industrielle

"Aérosol insecticide à base d'eau et de pyréthroïde(s)."

-----

La présente invention concerne un aérosol insecticide à base d'eau du type en phase liquide à une seule couche.

Divers développements ont été apportés récemment aux aérosols insecticides à base d'eau en raison de leur  
5 ininflammabilité et de leur absence de toxicité vis-à-vis des mammifères et du fait que leur coût de fabrication est relativement faible.

Cependant, la plupart des aérosols à base d'eau connus de façon classique sont ceux à base d'eau du type en phase  
10 liquide à deux couches, c'est à dire que la phase liquide se sépare en deux couches. En conséquence, avant l'utilisation de ces aérosols, il est inévitable d'avoir à homogénéiser la phase liquide par agitation.

Pour éviter cet inconvénient, on a mis au point les  
15 aérosols insecticides à base d'eau dits du type en phase liquide à une seule couche. Ce type d'aérosol peut être préparé par dispersion d'un ingrédient actif sur le plan insecticide, comme un composant insecticide du type pyréthroïde, dans l'eau, avec l'aide d'éthanol, etc., puis en  
20 y mélangeant un agent propulsif comme l'éther diméthylque, etc.

Cependant, ce type d'aérosols insecticides, lorsqu'ils sont mis en pratique, pose de sérieux problèmes du fait que, pendant le stockage, une corrosion se produit sur la paroi  
25 interne du conteneur aérosol qui est en acier étamé, corrosion qui, à son tour, provoque des fuites de gaz propulsif, et en ce que l'effet des aérosols est abaissé par la décomposition du composé insecticide contenu dans l'aérosol.

Les présents inventeurs ont étudié de façon extensive le moyen de mettre au point un aérosol insecticide à base d'eau du type en phase liquide à une seule couche ne provoquant pas de tels problèmes, et par suite ont trouvé qu'un aérosol insecticide à base d'eau du type en phase liquide à une seule couche qui contient :

(A) Un liquide de base pour aérosol contenant comme ingrédient actif sur le plan insecticide au moins un dérivé de pyréthroïde choisi dans le groupe I suivant ou un mélange d'au moins un composé de pyréthroïde choisi dans le groupe I et d'au moins un composé de pyréthroïde choisi dans le groupe II suivant, un solvant organique choisi parmi le groupe III suivant et un tampon pour mettre le pH du liquide de base à une valeur de 7,0 à 9,0,

15 et

(B) de l'éther diméthylrique comme agent propulsif, peut convenir à un tel but.

Groupe I :

Chrysanthémate de 3-allyl-2-méthyl-4-oxocyclopent-2-ényle (alléthrine),

Chrysanthémate de 2-méthyl-4-oxo-3-propargylcyclopent-2-ényle,

Chrysanthémate de 5-propargylfurfuryle (furanéthrine),

Chrysanthémate de  $\alpha$ -cyano-3-phénoxybenzyle,

2,2,3,3-tétraméthylcyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -cyano-3-phénoxybenzyle (fenpropatrine) et

Oxyde de 2-(4-éthoxyphényl)-2-méthylpropyle et de 3-phénoxybenzyle (éthofenprox).

Groupe II :

2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 3-phénoxybenzyle (perméthrine),

Chrysanthémate de 3-phénoxybenzyle (phénothrine),

Chrysanthémate de 5-benzyl-3-furylméthyle (resméthrine),

Chrysanthémate de 1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle,

2-(4-éthoxyphényl)-5-(4-fluoro-3-phénoxy)-phényl-2-méthyl-  
pentane et

2-[1-méthyl-2-(4-phénoxyphénoxy)éthoxy]-pyridine (pyripro-  
xyfène);

5 Groupe III :

alcool isopropylique,

alcool n-propylique,

alcool éthylique,

propylèneglycol,

10 éther méthylique de propylèneglycol,

éther méthylique de dipropylèneglycol,

éther méthylique de tripropylèneglycol, et

acétone.

Les présents inventeurs ont ainsi abouti à la présente  
15 invention.

L'aérosol insecticide de la présente invention peut être  
maintenu en phase liquide homogène sans provoquer de  
séparation en deux couches, même quand il est stocké pendant  
une longue période de temps à une température relativement  
20 élevée. En outre, il n'y a pas de formation de rouille sur la  
paroi du contenu d'aérosol, et les ingrédients actifs sur le  
plan insecticide restent stables.

En conséquence, l'aérosol insecticide de la présente  
invention peut être utilisé tel quel et ne nécessite aucune  
25 agitation préalable au moment de l'application, et présente  
également un excellent effet en tant qu'insecticide.

Chacun des composés de pyréthroïde appartenant aux groupes  
I et II précédents, utilisés comme ingrédients actifs sur le  
plan insecticide, ont des isomères géométriques et optiques.  
30 Ces isomères, ainsi que leurs mélanges, peuvent être utilisés  
dans la présente invention.

L'ingrédient actif sur le plan insecticide est  
généralement mélangé dans l'aérosol à raison de 0,01 à 2 % en  
poids, de préférence 0,03 à 1 % en poids, par rapport au poids  
35 total de l'aérosol.

Des exemples particuliers des solutions tampons sont :

- Solution tampon benzoate d'ammonium/NaOH,  
Solution tampon benzoate de sodium/acide benzoïque,  
Solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac,  
Solution tampon benzoate d'ammonium /acide benzoïque,  
5 Solution tampon  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ ,  
Solution tampon NaOH/bimaléate de sodium,  
Solution tampon tris.maléate\*/NaOH (\*mélange de tris-(hydroxyméthyl)aminométhane et d'acide maléique) et  
Solution tampon de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ .
- 10 La solution tampon est incorporée dans l'aérosol à raison de 10 à 55 %, de préférence 20 à 50 % par rapport au poids total de l'aérosol.
- La quantité d'éther diméthylque utilisé comme agent propulsif est généralement de 10 à 80 % en poids, de  
15 préférence de 30 à 60 % en poids, par rapport au poids total de l'aérosol.
- La quantité de solvant organique utilisée est généralement de 10 à 70 % en poids, de préférence de 18 à 40 % en poids.
- 20 Dans les aérosols insecticides de la présente invention, on peut également utiliser, si nécessaire, des agents tensio-actifs, des agents de synergie, des parfums, des fongicides, etc.
- Comme agents de synergie, on peut utiliser les agents  
25 classiques comme le butylate de pipéronyle, S-421, MGK-264, Synepirin, etc.
- Les aérosols insecticides de la présente invention peuvent être préparés, par exemple, par le procédé suivant :  
Les quantités prescrites de l'ingrédient actif sur le plan  
30 insecticide, des solvants organiques et, si nécessaire, des agents tensio-actifs, des agents de synergie, des parfums, des fongicides, etc., sont mélangées à la température ambiante ou sous chauffage et placées dans un récipient aérosol; on ajoute  
une quantité prescrite de la solution tampon ayant une valeur  
35 de pH prescrite et on règle le pH du liquide de base pour aérosol ainsi obtenu à une valeur comprise entre 7,0 et 9,0;

et après montage d'une valve sur le récipient aérosol, on introduit de l'éther diméthylque dans le récipient sous pression par l'intermédiaire de la valve.

La présente invention sera illustrée plus en détail avec  
5 référence aux exemples comparatifs suivants, mais ne leur est pas limitée.

Dans les exemples suivants, les parties sont des parties en poids.

#### Exemple 1

10 On mélange soigneusement sous chauffage, 0,3 parties d'alléthrine et 24,7 parties d'alcool isopropylique et on introduit le mélange dans un conteneur aérosol en tôle étamée. Au mélange, on ajoute 30,0 parties d'une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac, que l'on a préparée en ajoutant  
15 une solution aqueuse à 29 % à une solution aqueuse à 1,0 % poids/poids de benzoate d'ammonium puis en réglant le pH de la solution à 8,5. On prépare ainsi un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 8,0. Puis on monte une valve sur le  
20 récipient aérosol et on charge dans le récipient sous pression 45,0 parties d'éther diméthylque par l'intermédiaire de la valve.

On conserve à 45°C pendant 3 mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe  
25 l'aérosol dans le conteneur. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que le mélange s'est séparé, mais qu'il est resté homogène et transparent. La teneur en alléthrine dans l'aérosol a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et comparée avec la quantité qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On  
30 trouve alors que le pourcentage restant d'alléthrine est de 95,0 %.

Il n'a pas été observé d'apparition de rouille sur la paroi du conteneur aérosol.

Appareillage : Détecteur à ionisation de flamme.

35 Colonne : 2 % de DEGS [Chromosorb W (AW, DMCS, 100-120 mesh)]. Colonne de verre de 1,1 m x 3 mm de diamètre.

Température de colonne : 190°C.

Débit d'azote : 50 ml/minute.

Etalon interne : Fluoranthène.

Exemple 2

5 On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 1 mais en remplaçant l'alléthrine par le (1R)-cis,trans-chrysanthémate de (S)-2-méthyl-4-oxo-3-propargyl-cyclopent-2-ényle (pralléthrine).

10 On conserve à 45°C, pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le conteneur. Il s'avère qu'on ne peut pas considérer que le mélange aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine la teneur en pralléthrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse, de la même manière que dans l'exemple I et on la compare à la teneur que l'on a déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de pralléthrine est de 96,7 %. On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du conteneur aérosol.

Exemple 3

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple, mais en utilisant de la fenpropathrine à la place de l'alléthrine.

25 On conserve à 45°C pendant 3 mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi obtenu. On observe alors l'aérosol dans le conteneur. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. La teneur en fenpropathrine dans l'aérosol est déterminée par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et comparée à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de fenpropathrine est de 95,0 %. On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

35 Appareillage : Détecteur à ionisation de flamme.

Colonne : 3 % de XE-60 [Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh)]. Dimensions de la colonne de verre : 1,1 m x 3 mm de diamètre.

Température de colonne : 220°C.

5 Débit d'azote : 50 l/min.

Etalon interne : Phtalate de diphényle.

#### Exemple 4

On mélange soigneusement 0,3 partie de (1R)-cis,trans-chrysanthémate de (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phénoxybenzyle (cyphénotrine),  
10 0,5 partie de monolaurate de sorbitanne et 24,2 parties d'alcool isopropylique, sous chauffage, et on les introduit dans un conteneur aérosol en tôle étamée. Au mélange, on ajoute 30,0 parties d'une solution tampon benzoate d'ammonium/NaOH, que l'on a préparée en ajoutant une solution  
15 aqueuse de NaOH à 10 % poids/poids à une solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 1,0 % poids/poids puis en réglant le pH de la solution à 8,5. On a ainsi préparé un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 8,0. On fixe ensuite une valve sur le récipient aérosol, et l'on introduit dans le récipient sous  
20 pression 45,0 parties d'éther diméthylque par l'intermédiaire de la valve.

On conserve à 45°C pendant trois mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le conteneur. Il s'avère que l'on ne  
25 peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine la teneur en cyphénotrine dans la solution par chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur que l'on a déterminée immédiatement après la préparation  
30 de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de cyphénotrine est de 98,2 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du conteneur aérosol.

Appareillage, colonne et débit d'azote : comme dans  
35 l'exemple 1.

Température de colonne : 210°C.

Etalon interne : Tétraméthrine.

Exemple 5

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 4, mais en utilisant de la furaméthrine à la place de la cyphénothrine.

On conserve à 45°C pendant 3 mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi obtenu. On observe ensuite la solution d'aérosol dans le conteneur. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine la teneur en furaméthrine par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de furaméthrine est de 92,9 %. On n'observe pas de formation de rouille dans la paroi du conteneur aérosol.

Appareillage et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

Colonne : 5 % de XE-60 (Uniport HP (60-80 mesh)).

Dimensions de la colonne de verre : 1,1 m x 3 mm de diamètre.

Température de la colonne : 160°C.

Etalon interne : phtalate de dibutyle.

Exemple 6

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 4, mais on utilise de l'éthofenprox à la place de la cyphénothrine.

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi obtenu. Puis on observe l'aérosol dans le conteneur. Il s'avère qu'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine la teneur en éthofenprox dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant d'éthofenprox est de 93,7 %. On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

Appareillage et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.  
Colonne : 5 % de OV-101 (Uniport HP (100-120 mesh)].  
Dimensions de la colonne de verre : 1,1 m x 2 mm de diamètre.  
Température de la colonne : 260°C.

5 Etalon interne : Phosphate de triphényle.

#### Exemple comparatif 1

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 1, mais en utilisant de la tétraméthrine à la place de l'alléthrine.

10 On conserve, à 45°C pendant un mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu, et on détermine la teneur en tétraméthrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de

15 tétraméthrine est de 50,1 %.  
Appareillage, colonne et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

Température de la colonne : 210°C.

20 Etalon interne : Phénothrine.

#### Exemple comparatif 2

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 1, mais en utilisant du fénitrothion à la place de l'alléthrine.

25 On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu, et l'on détermine la teneur en phénitrothion dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur que l'on a déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de phénitrothion est de 15,3 %.

Appareillage, colonne et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

35 Température de la colonne : 195°C.

Etalon interne : Cyanophos.

## Exemple comparatif 3

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 4, mais on utilise de la deltaméthrine à la place de la cyphénothrine.

- 5 On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu, et on détermine la teneur en deltaméthrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On
- 10 trouve alors que le pourcentage restant de deltaméthrine est de 44,3 %.

Appareillage et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

Colonne : 3 % de OV-101 [Sumikasorb HP (100-120 mesh)].

Dimensions de la colonne de verre : 1,1 m x 3 mm de diamètre.

- 15 Température de la colonne : 230°C.

Etalon interne : Phénylbiphénylyl-1,3,4-oxadiazole.

## Exemple comparatif 4

- 20 On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 4, mais en utilisant du propoxur à la place de la cyphénothrine.

- 25 On conserve, à 45°C pendant trois mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu et l'on détermine la teneur en propoxur dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant de propoxur est de 69,7 %.

Appareillage et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

- 30 Colonne : 2 % de XE-60 [Chromosorb W (HP, 100-120 mesh)]. Dimensions de la colonne de verre : 1,1 m x 3 mm de diamètre.

Température de la colonne : 170°C.

Etalon interne : Sébacate de n-butyle.

## Exemple comparatif 5

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 4, mais en utilisant de l'eau désionisée à la place de la solution tampon.

- 5       Après conservation de l'aérosol insecticide ainsi obtenu à 45°C pendant 3 mois, la formation de rouille sur la paroi du conteneur aérosol était si importante qu'il s'était formé des trous d'épingle dans la paroi.

## 10 Exemple 7

- On mélange soigneusement sous chauffage 0,4 partie d'alléthrine, 0,1 partie de resméthrine, 0,5 partie de monolaurate de sorbitanne et 19,0 parties d'alcool isopropylique, et on introduit le mélange dans un conteneur  
15 aérosol en tôle étamée. Au mélange, on ajoute 20,0 parties d'une solution tampon de benzoate d'ammonium/NaOH, qui a été préparée par addition d'une solution aqueuse de NaOH à 10 % poids/poids à une solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 1,0 % poids/poids puis en réglant le pH de la solution à 9,5.  
20 On a ainsi préparé un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 9,0. Puis on monte une valve sur le récipient aérosol et l'on introduit dans le récipient sous pression 60,0 parties d'éther diméthylque par l'intermédiaire de la valve.

- On conserve à 45°C pendant 3 mois l'aérosol insecticide  
25 de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le récipient. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé car il est resté homogène et transparent. On détermine la teneur en alléthrine et la teneur en resméthrine dans l'aérosol par chromatographie  
30 en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on les compare aux teneurs qui ont été déterminées immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que les pourcentages restants d'alléthrine et de resméthrine sont respectivement de 94,5 % et de 99,8 %.

- 35       On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

(1) Alléthrine :

Appareillage, colonne et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

Température de colonne : 210°C.

5 Etalon interne : Phénothrine.

(2) Resméthrine :

Appareillage, colonne et débit d'azote: comme dans l'exemple 1.

Température de colonne : 210°C.

10 Etalon interne : Phénothrine.

#### Exemple 8

On mélange soigneusement sous chauffage 0,1 partie de pralléthrine, 0,1 partie de cyphénothrine, et 39,8 parties  
15 d'alcool isopropylique et on introduit le tout dans un récipient aérosol en tôle étamée. A ce mélange, on ajoute 20,0 parties d'une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac, que l'on a préparée en ajoutant de l'ammoniaque à 29 % à une solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 1,0 % poids/poids,  
20 puis en réglant le pH de la solution mélangée à 8,5. On a ainsi préparé un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 8,0. Puis on monte une valve sur le récipient aérosol et l'on introduit dans le récipient sous pression 40,0 parties d'éther diméthylque par l'intermédiaire de la valve.

25 On conserve à 45°C pendant trois mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le conteneur. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine les teneurs en  
30 pralléthrine et en cyphénothrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse de la même manière que dans l'exemple 4 et on les compare aux teneurs qui ont été déterminées immédiatement après la préparation de l'aérosol.  
On trouve alors que les pourcentages restants de pralléthrine  
35 et de cyphénothrine sont respectivement de 94,3 % et de 95,2 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

Exemple 9

5 On mélange soigneusement sous chauffage 0,4 partie d'alléthrine, 0,1 partie de perméthrine et 19,5 parties d'alcool isopropylique et on introduit le tout dans un récipient aérosol en tôle étamée. Au mélange on ajoute 50,0 parties d'une solution tampon de benzoate d'ammonium/ammoniac, 10 qui a été préparée en ajoutant de l'ammoniaque à 29 % à une solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 1,0 % poids/poids puis en réglant le pH de la solution mélangée à 8,5. On a ainsi préparé un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 0,8. Puis on monte une valve sur le récipient aérosol et l'on 15 introduit dans le récipient sous pression 30,0 parties d'éther diméthylique par l'intermédiaire de la valve.

On conserve à 45°C pendant 3 mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. On observe ensuite l'aérosol dans le récipient. Il s'avère que l'on ne peut pas 20 considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine les teneurs en alléthrine et perméthrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on les compare aux teneurs qui ont été déterminées 25 immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que les pourcentages restants d'alléthrine et de perméthrine sont respectivement de 94,1 % et de 98,0 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du conteneur aérosol.

30 (1) Alléthrine :

Appareillage, colonne, débit d'azote et étalon interne :  
comme dans l'exemple 1.

Température de colonne : 210°C.

(2) Perméthrine :

35 Appareillage, colonne, et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

Température de colonne : 210°C.

Etalon interne : Tétraméthrine.

Exemple 10.

5 On mélange soigneusement sous chauffage 0,3 partie de furaméthrine, 0,1 partie de phénothrine, 0,5 partie de monolaurate de sorbitanne et 39,1 parties d'alcool isopropylique et on introduit le tout dans un récipient

10 d'une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac, qui a été préparée par addition d'ammoniaque à 29 % à une solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 0,1 % poids/poids, puis en réglant le pH de la solution à 8,5. On prépare ainsi un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 8,0. On monte

15 ensuite une valve sur le récipient aérosol, et l'on introduit dans le récipient sous pression 30,0 parties d'éther diméthylque par l'intermédiaire de la valve.

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe

20 l'aérosol dans le récipient. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé car il est resté homogène et transparent. Les teneurs en furaméthrine et phénothrine dans l'aérosol sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes

25 et comparées aux teneurs qui ont été déterminées immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que les pourcentages restants de furaméthrine et de phénothrine sont respectivement de 93,3 % et de 94 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du

30 récipient aérosol.

(1) Furaméthrine ;

Appareillage, colonne, température de colonne, débit d'azote et étalon interne : comme dans l'exemple 5.

(2) Phénothrine :

35 Appareillage, colonne et débit d'azote : comme dans l'exemple 1.

Température colonne : 210°C.

Etalon interne : Tétraméthrine.

Exemple comparatif 6

5 On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 8, mais on utilise une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac ayant un pH de 10,5 et on règle à 10,0 le pH du liquide de base pour aérosol.

10 On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu, et on détermine les teneurs en pralléthrine et cyphénothrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse de la même manière que dans l'exemple 8 et on les compare aux teneurs qui ont été déterminées immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que les  
15 pourcentages restants de pralléthrine et de cyphénothrine sont respectivement de 38,7 % et de 46,7 %.

Exemple comparatif 7

20 On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 8, mais on utilise une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac et on règle à 6,0 le pH du liquide de base pour aérosol.

25 Après conservation de l'aérosol insecticide ainsi obtenu à 45°C pendant 3 mois, on constate que la formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol est si importante que des trous d'épingle se sont formés à travers la paroi.

Exemple 11

30 On mélange soigneusement sous chauffage 0,6 partie d'alléthrine, 0,2 partie de phénothrine, et 24,2 parties d'alcool isopropylique et on introduit le tout dans un récipient aérosol en tôle étamée. Au mélange, on ajoute 30,0 parties d'une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac, qui a été préparée en ajoutant de l'ammoniaque à 29 % à une  
35 solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 1,0 % poids/poids et en réglant le pH de la solution à 9,5. On prépare ainsi un

liquide de base pour aérosol ayant un pH de 9,0. Puis on monte une valve sur le récipient aérosol et l'on introduit dans le récipient sous pression 45,0 parties d'éther diméthylique par l'intermédiaire de la valve.

- 5 On conserve à 45°C pendant 3 mois l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le récipient. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine les teneurs en
- 10 alléthrine et phénothrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes et on les compare aux teneurs qui ont été déterminées immédiatement après préparation de l'aérosol. On trouve alors que les pourcentages restants d'alléthrine et de phénothrine sont
- 15 respectivement de 95,6 % et de 97,8 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

(1) Alléthrine ;

- Appareillage, colonne, débit d'azote et étalon interne :  
20 comme dans l'exemple 1.

Température de colonne : 200°C.

(2) Phénothrine :

- Appareillage, colonne, débit d'azote et étalon interne :  
comme dans l'exemple 1.

- 25 Température de colonne : 200°C.

#### Exemple 12

- On mélange soigneusement en chauffant 0,3 partie d'alléthrine et 24,7 parties d'alcool isopropylique et on
- 30 introduit dans un récipient aérosol en tôle étamée. Au mélange, on ajoute 30,0 parties d'une solution tampon benzoate d'ammonium/ammoniac, qui a été préparée en ajoutant de l'ammoniaque à 29 % à une solution aqueuse de benzoate d'ammonium à 1,0 % poids/poids puis en réglant le pH de la
- 35 solution à 9,5. On prépare ainsi un liquide de base pour aérosol ayant un pH de 9,0. On monte ensuite une valve sur le

récipient aérosol et on introduit dans le récipient sous pression 45,0 parties d'éther diméthylique par l'intermédiaire de la valve.

5 On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le récipient. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé car il est resté homogène et transparent. La teneur en alléthrine de la solution est déterminée par chromatographie en phase gazeuse  
10 de la même manière que l'exemple 1 et comparée à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant d'alléthrine est de 92,3 %.

15 On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

#### Exemple 13

20 On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 12, mais en utilisant de l'alcool éthylique à la place de l'alcool isopropylique.

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le récipient. Il s'avère que l'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté  
25 homogène et transparent. La teneur de l'alléthrine dans l'aérosol est déterminée par chromatographie en phase gazeuse de la même manière que dans l'exemple 1 et comparée à la teneur qui a été déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant  
30 d'alléthrine est de 93,3 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

#### Exemple 14

35 On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 12, mais en utilisant du propylèneglycol à la place de l'alcool isopropylique.

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans le récipient. Il s'avère qu'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. On détermine la teneur en alléthrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse de la même manière que dans l'exemple 1 et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après la préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant d'alléthrine est de 90,3 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

#### Exemple 15

On prépare un aérosol de la même manière que l'exemple 12, mais on utilise l'éther méthylique du tripropylèneglycol à la place de l'alcool isopropylique.

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide de la présente invention ainsi préparé. Puis on observe l'aérosol dans un récipient. Il s'avère qu'on ne peut pas considérer que l'aérosol s'est séparé, car il est resté homogène et transparent. La teneur en alléthrine dans l'aérosol est déterminée par chromatographie en phase gazeuse de la même manière que dans l'exemple 1 et comparée à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant d'alléthrine est de 93,8 %.

On n'observe pas de formation de rouille sur la paroi du récipient aérosol.

30

#### Exemple comparatif 8

~~On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 12, mais en utilisant de l'hexylèneglycol à la place de l'alcool isopropylique.~~

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu. Puis on détermine la teneur en alléthrine dans

l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse, comme dans l'exemple 1 et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol. On trouve alors que le pourcentage restant d'alléthrine est de 79,8 %.

5

Exemple comparatif 9

On prépare un aérosol de la même manière que dans l'exemple 12, mais on utilise de la méthylcellosolve à la place de l'alcool isopropylique.

10

On conserve, à 45°C pendant 3 mois, l'aérosol insecticide ainsi obtenu. On détermine alors la teneur en alléthrine dans l'aérosol par chromatographie en phase gazeuse de la même manière que dans l'exemple 1 et on la compare à la teneur qui a été déterminée immédiatement après préparation de l'aérosol.

15 On trouve alors que le pourcentage restant d'alléthrine est de 76,3 %.

REVENDEICATIONS

1. Aérosol insecticide à base d'eau du type en phase liquide à une seule couche, qui comprend :

(A) Un liquide de base pour aérosol contenant comme ingrédient actif sur le plan insecticide au moins un composé pyréthroïde choisi dans le groupe I suivant ou un mélange d'au  
5 moins un composé pyréthroïde du groupe I et d'au moins un composé pyréthroïde choisi dans le groupe II suivant, un solvant organique choisi dans le groupe III suivant et une solution tampon pour régler le pH du liquide de base à une  
10 valeur de 7,0 à 9,0, et

(B) de l'éther diméthylque comme agent propulsif.

Groupe I :

Chrysanthémate de 3-allyl -2-méthyl-4-oxocyclopent-2-  
ényle (alléthrine),  
15 Chrysanthémate de 2-méthyl-4-oxo-3-propargylcyclopent-2-  
ényle,  
Chrysanthémate de 5-propargylfurfuryle (furaméthrine),  
Chrysanthémate de  $\alpha$ -cyano-3-phénoxybenzyle,  
2,2,3,3-tétraméthylcyclopropanecarboxylate d' $\alpha$ -cyano-3-  
20 phénoxybenzyle (fenpropatrine) et  
Oxyde de 2-(4-éthoxyphényl)-2-méthylpropyle et de  
3-phénoxybenzyle (éthofenprox).

Groupe II :

2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate  
de 3-phénoxybenzyle (perméthrine),

- Chrysantémate de 3-phénoxybenzyle (phénothrine),  
Chrysantémate de 5-benzyl-3-furylméthyle (resméthrine),  
Chrysantémate de 1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle,  
2-(4-éthoxyphényl)-5-(4-fluoro-3-phénoxy)-phényl-2-méthyl-
- 5 pentane et  
2-(1-méthyl-2-(4-phénoxyphénoxy)éthoxy)-pyridine (pyripro-  
xyfène).
- Groupe III ;
- alcool isopropylique,  
10 alcool n-propylique,  
alcool éthylique,  
propylèneglycol,  
éther méthylique de propylèneglycol,  
éther méthylique de dipropylèneglycol,  
15 éther méthylique de tripropylèneglycol, et  
acétone.
2. Aérosol selon la revendication 1, dans lequel l'éther  
diméthylique est mélangé dans l'aérosol en tant qu'agent  
propulsif, à raison de 10 à 80 % en poids par rapport au poids  
20 total de l'aérosol.
3. Aérosol selon la revendication 1, qui contient un solvant  
organique choisi dans le groupe comprenant l'alcool  
isopropylique, l'alcool n-propylique, l'alcool éthylique, le  
propylèneglycol, l'éther méthylique du propylèneglycol,  
25 l'éther méthylique du dipropylèneglycol, l'éther méthylique du  
tripropylèneglycol et l'acétone, à raison de 10 à 70 % en  
poids par rapport au poids total de l'aérosol.
4. Aérosol selon la revendication 1, qui comprend la  
solution tampon à raison de 10 à 55 % en poids par rapport au  
30 poids total de l'aérosol.
5. Aérosol selon la revendication 1, qui contient ledit  
ingrédient actif sur le plan insecticide à raison de 0,01 à  
2 % en poids par rapport au poids total de l'aérosol.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 8801404  
BO 1448

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 032 779 (PFW B.V.) * Page 1, lignes 6-12; page 2, lignes 1-7, 19-27; page 4, lignes 22-23; exemple 3 *	1-5	A 01 N 25/06
A	US-A-4 604 226 (P.L. BARTLETT) * Colonne 1, lignes 31-47; colonne 3, lignes 46-55; colonne 4, formulation no. 2 *	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			A 01 N C 09 K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		21-04-1989	RAVANEL C.M.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arriére-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1500 03.82 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8801404  
BO 1448

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/04/89  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0032779	29-07-81	JP-A- 56109276	29-08-81
		AU-A- 6650881	30-07-81
		US-A- 4382078	03-05-83
		AU-B- 537470	28-06-84
US-A- 4604226	05-08-86	Aucun	

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82