

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

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

2 556 935

②1 N° d'enregistrement national :

84 19247

⑤1 Int Cl⁴ : A 01 N 53/00, 25/18.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17 décembre 1984.

③0 Priorité : JP, 27 décembre 1983, n° 248525/83.

⑦1 Demandeur(s) : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Shigenori Tsuda et Kiyofumi Yoshida.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 26 du 28 juin 1985.

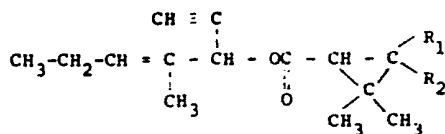
⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Office Blétry.

⑤4 Composition pesticide à base de composés de type pyréthroïde.

⑤7 L'invention fournit une composition pesticide contenant un mélange de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropane-carboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle et d'un composé de type pyréthroïde de formule :



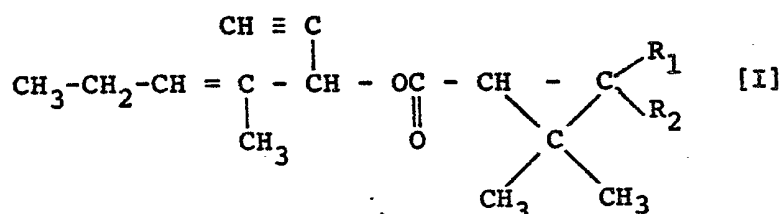
où R₁ est H ou CH₃, et R₂ est CH₃-C=CH-
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

quand R₁ est H et R₂ est CH₃ quand R₁ est CH₃.

La composition a un caractère synergique et présente d'excellentes caractéristiques de composition fumigène sans chauffage.

FR 2 556 935 - A1

5 cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.



où R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, et R_2 est un groupement 2-méthyl-1-propényle quand R_1 représente un atome d'hydrogène et un groupement méthyle quand R_1 représente un groupement méthyle.

10 Depuis peu, on utilise les composés du type pyrèthroïde comme insecticides vis-à-vis des insectes nuisibles pour les vêtements à la place de produits se sublimant comme le camphre et le paradichlorobenzène.

Cependant même ces composés n'ont pas un effet à long
15 terme suffisant. On recherche pour ces composés un effet résiduel à
long terme en plus d'une efficacité initiale élevée, en raison du
but même de leur utilisation.

Après divers essais de préparation de compositions fumigènes à cet effet, on a trouvé qu'une composition obtenue en
20 mélangeant un composé de type pyrèthroïde de formule générale [I]
ci-dessus et de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl) cyclopropane-
carboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle (appelé ci-après com-
posé A), et en particulier une composition préparée en mélangeant

un composé de type pyréthroïde de formule générale [I] et le composé A dans un rapport de 1:1 à 4:1 en poids, convient parfaitement comme ingrédient actif d'une composition pesticide fumigène, en particulier d'une composition fumigène sans chauffage, qui a une

5 efficacité initiale élevée et un effet résiduel à long terme résultant de son effet synergique et de sa volatilité.

Dans la composition de cette invention, on peut citer comme composé de type pyréthroïde de formule générale [I]

le (+)-cis, trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-

10 pentényle (composé 1),

le (+)-cis, trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle (composé 2),

le (+)-trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle (composé 3),

15 le (+)-cis, trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle (composé 4),

le (+)-trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle (composé 5),

le 2,2,3,3-tétraméthylcyclopropanecarboxylate de (+)-1-éthynyl-2-

20 méthyl-2-pentényle (composé 6), et

le 2,2,3,3-tétraméthylcyclopropanecarboxylate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle (composé 7).

Comme composé A, on peut citer divers composés de type pyréthroïde comme le (+)-cis, trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichloro-

25 vinyl)cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle (composé 8) et le (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle (composé 9) ainsi que leurs isomères optiques, stéréoisomères et mélanges.

Parmi ces composés, les combinaisons suivantes sont

30 préférables en tant qu'ingrédient actif dans la composition pesticide de cette invention du point de vue de l'usage pratique et de la disponibilité des produits, etc :

- une combinaison du composé (2) avec le composé (8)
- ou (9)
- 35 - une combinaison du composé (3) avec le composé (9)
- une combinaison du composé (4) avec le composé (9)
- une combinaison du composé (5) avec le composé (9)
- une combinaison du composé (6) avec le composé (8)
- ou (9)
- 40 - une combinaison du composé (7) avec le composé (9).

Ce qui suit est une description sous forme d'exemples des excellentes propriétés de la composition de cette invention en tant qu'ingrédient actif dans un pesticide.

EXEMPLE 1.

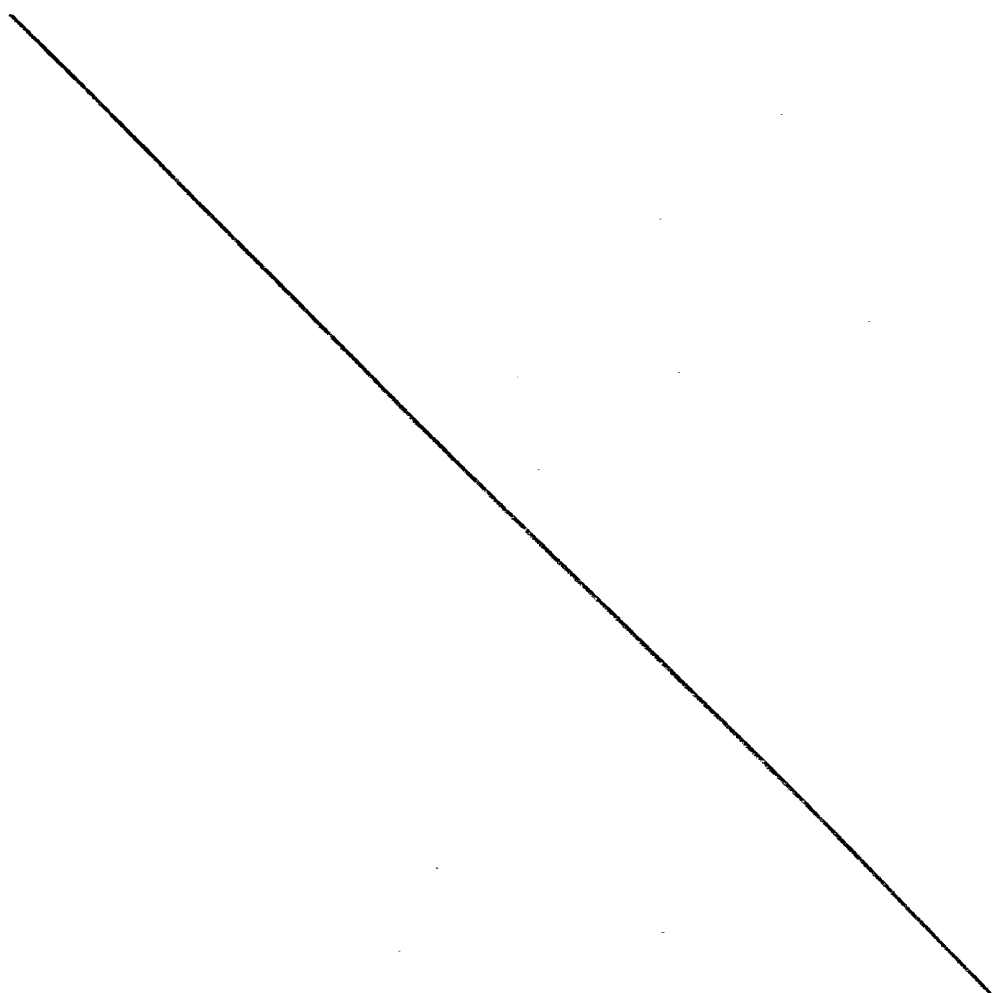
- 5 On verse goutte à goutte sur un papier filtre de 10x10cm à imprégner avec une quantité donnée d'ingrédient actif une solution acétonique contenant le composé (2) seul, le composé (8) seul, le composé (9) seul ou leurs mélanges comme indiqué dans le tableau I ci-dessous.
- 10 Le papier filtre ainsi préparé, imprégné d'ingrédient actif, est soumis à une aération à la température ambiante (25°C) et on calcule la quantité d'ingrédient actif volatilisé en cinq jours en déterminant la teneur en ingrédient actif restant dans le papier filtre testé en analysant l'extrait de papier filtre
- 15 testé par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.
- 

TABLEAU I.

Com- Quantité fixée posé (mg/100cm ²) n°	Teneur immédiate- ment après pré- paration (analysée-mg)	Teneur restant après 5 jours (analysée-mg)	Teneur volati- lisée en 5 jours (calculée*-mg)	Vitesse de vo- latilisation (mg/jour)
(2) 20	19,902	6,628	13,274	2,65
(8) 20	20,064	16,974	3,090	0,618
(8) 10	10,012	7,351	2,661	0,532
(8) 5	4,927	3,344	1,583	0,317
{ (2) 20 + (8) 20 }	19,554 19,605	12,809 17,209	6,745 2,396	1,35 0,479
{ (2) 20 + (8) 10 }	19,823 10,011	9,013 8,288	10,810 1,723	2,16 0,345
{ (2) 20 + (8) 5 }	19,422 4,643	9,719 3,758	9,703 0,885	1,94 0,177
(9) 10	10,053	7,480	2,573	0,515
(2) 20 + (9) 10	19,655 10,020	8,702 8,396	10,953 1,624	2,19 0,325

* Valeur cal- = $\left[\begin{array}{l} \text{Teneur en ingrédient actif immé-} \\ \text{diatement après préparation} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Teneur en ingrédient actif res-} \\ \text{tant après cinq jours} \end{array} \right]$
culée (mg) (analysée - mg)

Comme le montre clairement le tableau 1 ci-dessus, la composition de cette invention, en raison de sa volatilité élevée à long terme et non seulement au stade initial, a d'excellentes caractéristiques en tant que composition pesticide, en particulier
5 quand elle est utilisée sous forme d'un fumigène sans chauffage.

La composition de cette invention, en raison de ses caractéristiques, est utilisée essentiellement pour détruire les parasites des vêtements, des corps humains et des grains stockés. Elle convient particulièrement pour détruire les insectes nuisibles
10 vis-à-vis des vêtements.

Dans la composition pesticide de cette invention, les mélanges d'ingrédients actifs peuvent être formulés selon des modes opératoires bien connus de l'homme de l'art, en utilisant divers supports d'adsorption comme le papier anti-mites, les résines,
15 les céramiques, l'amiante, la laine de verre, la pâte à papier, les non-tissés, en diverses formes de compositions à utiliser en pratique.

Dans la composition de cette invention, les ingrédients actifs représentent de 0,01 à 90% en poids.

20 Les compositions de la présente invention peuvent contenir des agents de synergie pour pyréthroides comme l' α -[2-(2-butoxy-éthoxy)éthoxy]-4,5-méthylènedioxy-2-propyltoluène (appelé ci-après "butylate de pipéronyle"), le N-(2-éthylhexyl)bicyclo [2.2.1] hepta-5-ène-2,3-dicarboximide (appelé ci-après "MGK-264")
25 et l'éther octachlorodipropylique (appelé ci-après "S-421"), ou d'autres agents de synergie connus efficaces pour l'alléthrine et la pyrèthrine.

En général, les composés du type ester d'acide chrysanthémique ont une stabilité relativement faible à la lumière, la
30 chaleur et l'oxydation. En conséquence, quand on ajoute des anti-oxydants ou des absorbants des ultra-violets, par exemple des dérivés du phénol comme le BHT (hydroxytoluène butylé), des dérivés du bisphénol, des arylamines comme la phényl- α -naphtylamine, la phényl- β -naphtylamine ou un produit de condensation entre la phénétidine et l'acétone ou des composés de type benzophénone, en
35 quantités appropriées comme stabilisants de la composition de la présente invention, il est possible d'obtenir des compositions dont la stabilité de l'efficacité pesticide a été améliorée.

Comme composés utilisés comme l'antioxydant mentionné ci-dessus, on peut citer le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-méthylphénol), le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-éthylphénol), le 4,4'-méthylènebis(2,6-di-tert-butyl-phénol), le 4,4'-butylidènebis(6-tert-butyl-3-méthylphénol) et le 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-méthylphénol).

La préparation de la composition de cette invention sera expliquée dans les exemples de préparation qui suivent, mais l'invention n'est pas limitée aux exemples suivants.

10 Exemple de préparation 1.

Chacun de plusieurs mélanges consistant en 0,5g de composé (1), (2), (3) ou (6) et en 0,3 g de composé (8) ou (9), tel quel ou après dissolution dans un solvant organique, est adsorbé de façon homogène sur un papier filtre de 10x15 cm, puis on l'introduit dans un cadre de plastique ou de carton ou dans un sachet de papier japonais ou de non-tissé, ce qui permet d'obtenir chaque composition fumigène.

Le mode opératoire d'adsorption précédent peut être effectué au goutte-à-goutte, par immersion ou par impression. Une petite quantité de parfum ou similaire peut également être ajoutée dans ces compositions. Comme produit constituant le support d'adsorption, on peut utiliser la laine de verre, l'amiante, une résine, une céramique et du non-tissé ayant des propriétés similaires à la place d'un matériau à base de pâte à papier, comme le papier filtre.

25 Exemple de préparation 2.

On soumet au même mode opératoire que dans l'exemple de préparation 1 ci-dessus chacun des mélanges consistant en 0,3 g de composé (2), (4) ou (7) et 0,2 g de composé (8) ou (9), en obtenant ainsi chaque composition fumigène.

30 Exemple de préparation 3.

On soumet au même mode opératoire que dans l'exemple de préparation 1 ci-dessus chacun des mélanges consistant en 0,4 g de composé (2), (5) ou (7) et 0,1 g de composé (8) ou (9), en obtenant ainsi chaque composition fumigène.

35 Exemple de préparation 4.

Après dissolution dans 5 ml d'acétone de chacun des mélanges consistant en 0,3g de composé (2) et 0,3g du composé (9)

et consistant en 0,4g de composé (2) et 0,2g de composé (9), on provoque l'adsorption homogène de la solution sur un papier filtre de 10x15cm, en obtenant ainsi des compositions fumigènes.

Exemple 2.

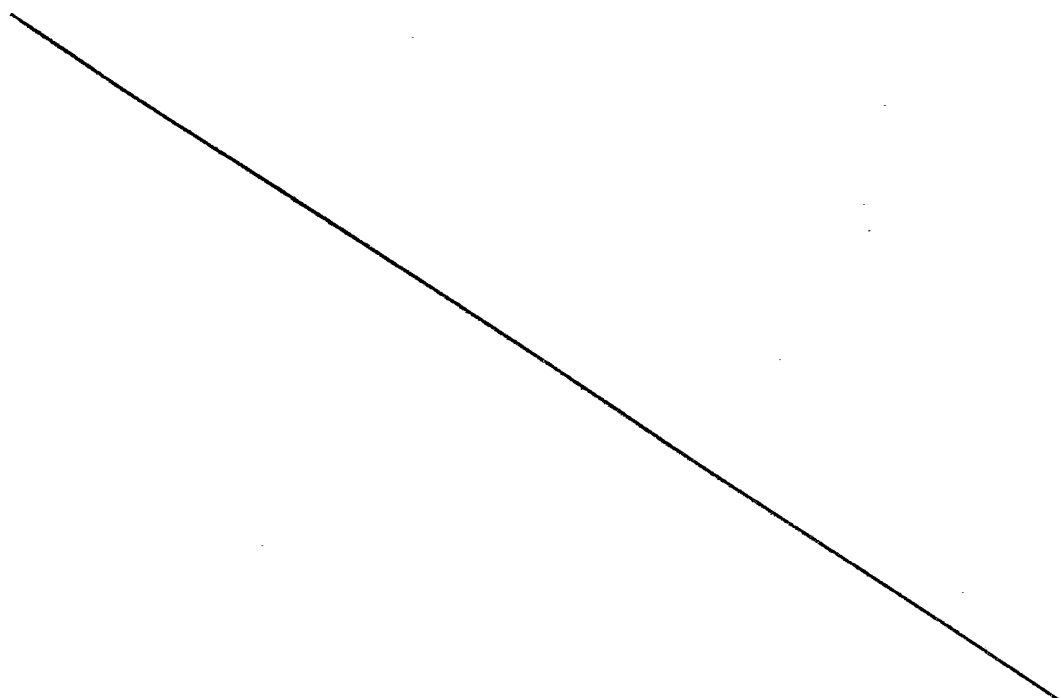
- 5 Six pièces de vêtement sont placées dans deux armoires en acier de 0,7 m³ (six pièces par armoire). Deux morceaux de papier imprégné du mélange de 0,3g de composé (2) et de 0,3g de composé (9) (ce papier étant appelé "Papier ①") et deux morceaux de papier imprégné du mélange de 0,4g de composé (2) et de 0,2g de composé (9) (ce papier étant appelé "papier ②"), qui ont été préparés selon l'exemple de préparation 4, sont suspendus à des positions de la partie supérieure de l'armoire correspondant au deuxième vêtement à partir de la droite et de la gauche (deux morceaux par armoire).
- 15 Après un nombre donné de jours, trois cages sphériques de 4cm de diamètre, en treillis métallique, contenant chacune 20 larves de mite (*Tinae pellionella* Linné) et un tissu de laine de 2x2cm sont placées entre le premier et le deuxième vêtements à partir de la droite et de la gauche ainsi qu'entre les deux vêtements du milieu dans l'armoire. Ensuite on compte le nombre de larves de mite mortes pendant une semaine afin de déterminer la mortalité. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.
- 20
- 

Tableau 2

Temps écoulé (semaines)	Mortalité des mites en fonction du temps écoulé (%)					
	"papier ①"			"papier ②"		
	Gauche	Centre	Droite	Gauche	Centre	Droite
1 - 2	100	100	100	100	100	100
4 - 5	100	100	100	100	100	100
8 - 9	100	100	100	100	100	100

Comme le montre clairement le tableau 2 ci-dessus, la composition de cette invention possède une activité insecticide élevée sur les insectes nuisibles vis-à-vis des vêtements, pendant un temps prolongé.

5 Exemple 3.

On prépare des papiers imprégnés d'un mélange de 0,4g de composé (2) et 0,1g de composé (8), selon l'exemple de préparation 4. De la même manière, on prépare pour des essais comparatifs des papiers imprégnés de 0,5g de composé (2) seul et des papiers im-
10 prégnés de 0,5g de composé (8) seul. Ensuite on évalue l'efficacité insecticide des papiers sur des femelles adultes de moustiques (*Culex pipiens pallens*) à la température ambiante, en fonction du temps selon le mode opératoire décrit ci-dessous.

Dans cet essai, pour éviter le contact entre le papier
15 et les insectes testés, le papier est utilisé après insertion dans une cage en treillis de Nylon de 12 cm de diamètre intérieur et de 20cm de hauteur.

1) Essai de détermination de l'efficacité initiale.

Chacun des papiers précédents, après insertion dans
20 une cage en treillis de Nylon immédiatement après la préparation, est suspendu au centre de la partie supérieure d'une boîte en verre d'une capacité de 0,34m³ (70x70x70cm). Cinquante femelles adultes de moustique (*Culex pipiens pallens*) sont libérées dans la boîte puis on décompte en fonction du temps écoulé le nombre d'insectes
25 abattus. On obtient les valeurs KT_{50} (temps nécessaire pour abattre 50% des insectes testés) par la méthode classique d'après les résultats de ces expériences.

2) Essai de détermination de l'efficacité à long terme (efficacité en fonction du temps écoulé).

30 Les valeurs KT_{50} de chaque papier utilisé dans l'essai précédent pour déterminer l'efficacité initiale sont ensuite déterminées après l'avoir laissé au repos à la température ambiante pendant trois jours, une semaine et deux semaines depuis le jour de sa préparation, selon la méthode décrite ci-dessus.

35 Les résultats sont donnés dans le tableau 3

Tableau 3

Ingrédient actif et teneur	KT ₅₀ (mn) en fonction du temps écoulé			
	Le jour de la pré- paration (efficaci- té initia- le)	3 jours après	1 semaine après	2 semaines après
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Composé} \\ (2) \end{array} \right. \quad 0,4 \text{ g}$ $+ \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Composé} \\ (8) \end{array} \right. \quad 0,1 \text{ g}$	70	55	48	114
Composé (2) 0,5 g	68	68	66	185
Composé (8) 0,5 g	91	97	102	160

Exemple 4.

On prépare selon l'exemple de préparation 4 des papiers imprégnés d'un mélange de 0,4g de composé (2) et 0,1g de composé (9). De la même manière, on prépare pour des essais comparatifs des papiers imprégnés de 0,5g de composé (2) seul et des papiers imprégnés de 0,5g de composé (9) seul. On évalue ensuite de la même manière que dans l'exemple 3 l'efficacité insecticide de ces papiers sur des mouches adultes (*Musca domestica*).

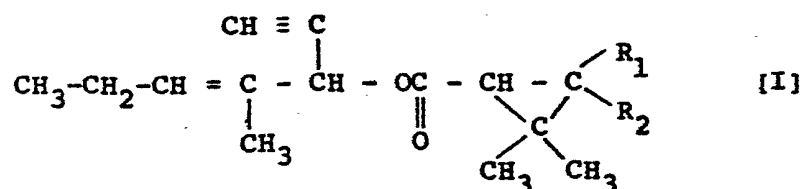
Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4.

Ingrédient actif et teneur	KT ₅₀ (mn) en fonction du temps écoulé			
	Le jour de la pré- paration (efficaci- té initia- le)	3 jours après	1 semaine après	2 semaines après
{ Composé (2) 0,4 g + Composé (9) 0,1 g }	15	14	20	51
Composé (2) 0,5 g	14	15	24	222
Composé (9) 0,5 g	24	25	27	84

- REVENDEICATIONS -

1.- Composition pesticide, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange d'un composé de type pyréthroïde de formule générale [I]



dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle et R_2 représente un groupement 2-méthyl-1-propényle quand R_1 représente un atome d'hydrogène et un groupement méthyle quand R_1 représente un groupement méthyle; et de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.

2.- Composition pesticide selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange est un mélange d'un composé de type pyréthroïde de formule I et de 2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle dans un rapport de 1:1 à 4:1 en poids.

3.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la composition est une composition fumigène sans chauffage.

4.- Composition pesticide selon la revendication 3, caractérisée en ce que la composition est une composition insecticide pour détruire les insectes nuisibles vis-à-vis des vêtements.

5.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le mélange est un mélange de (+)-cis, trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle et de (+)-cis, trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle ou de (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.

6.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le mélange est un mélange de (+)-trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle et de (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.

7.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le mélange est un mélange de (+)-cis, trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle et de (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.

8.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le mélange est un mélange de (+)-trans-chrysanthémate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle et de (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.

9.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le mélange est un mélange de 2,2,3,3-tétraméthylcyclopropanecarboxylate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle et de (+)-cis, trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle ou de (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.

10.- Composition pesticide selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le mélange est un mélange de 2,2,3,3-tétraméthyl-cyclopropanecarboxylate de (+)-1-éthynyl-2-méthyl-2-pentényle et de (+)-trans-2,2-diméthyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyle.