

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 571 220

②① N° d'enregistrement national :

85 11496

⑤① Int Cl⁴ : A 01 N 31/02; A 61 K 7/075, 7/40, 7/50;
D 06 M 13/16 // C 07 C 33/02.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 26 juillet 1985.

③③ Priorité : US, 26 juillet 1984, n° 634,903.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 15 du 11 avril 1986.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : RIVIANA FOODS, INC. —
US.

⑦② Inventeur(s) : Fredric W. Hink et Thomas E. Duffy.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

⑤④ Compositions pesticides à base de linalol et procédé de lutte contre les insectes et acariens.

⑤⑦ Différentes formes de pesticides comprenant du linalol
comme ingrédient toxique actif. Les modes de réalisation
préférés contiennent du linalol à raison de 0,1-95 % en poids.
Le linalol peut être combiné dans une solution d'excipient avec
des tensio-actifs, des synergistes et différents alcools pour
fournir différentes formes de produits pesticides.

FR 2 571 220 - A1

D

La présente invention concerne des pesticides et plus particulièrement des pesticides comprenant du linalol.

5 L'emploi de pesticides ou d'insecticides synthétiques qui n'existent pas dans la nature est devenu indésirable dans de nombreux cas. Les insecticides synthétiques peuvent être toxiques à la fois pour l'organisme nuisible et pour les animaux ou les humains qui doivent être protégés de cet organisme nuisible. En outre, l'Acte Fédéral sur les insecticides, 10 les fongicides et les rodenticides et la loi Miller ont rendu le dépôt et l'emploi d'insecticides synthétiques assez difficiles. Le respect de la réglementation exige, entre autre, l'approbation de l'Environmental Protection Agency (Agence pour la protection de 15 l'environnement).

L'emploi d'insecticides qualifiés de naturels ou organiques est souhaitable pour de nombreuses autres raisons. Beaucoup de ces insecticides se sont 20 révélés sans danger pour l'homme et les animaux auxquels ils sont sensés bénéficier. Les constituants "organiques" peuvent être extraits de matières végétales ou on peut en faire la synthèse dans de nombreux cas.

25 Différents insecticides et substances répulsifs pour les insectes ont déjà été fournis. Par exemple, certains terpènes se sont révélés avoir une activité insecticide. On trouve des terpènes dans les huiles essentielles végétales et ceci sous de nombreuses formes. Les terpènes font l'objet d'une discussion 30 dans G.I. Vasechko et al., Propriétés insecticides de certains constituants des huiles essentielles, Dopovidi, Akademiya, Nauk Ukrayin's RSR, Volume 32, 1970, pages 275-278 et font l'objet d'un résumé dans Che-

mical Abstracts 81, 111 710 2 D. Des terpènes comme le bornéol et l'alpha terpinéol se sont révélés toxiques pour les larves de Terebrionidae. Une autre publication Russe discutant des terpènes est celle de V.P. Smelyanets, Toxicité de certains composés terpéniques, résumé dans Chemical Abstracts, 70, 35 483 g. La toxicité des hydrocarbures pour différents insectes du pin a été discutée dans le cas des terpènes, y compris le terpinéol et l'acétate de bornyle. Il est dit dans l'article que "il était intéressant de faire une étude de ces composés et de ceux que l'on rencontre fréquemment dans d'autres huiles essentielles -le menthol, le linalol, le bornéol et les acétates de ceux-ci. Smelyanets et al. déclarent en outre que "les résultats des expériences indiquent que les composés terpéniques exercent des influences différentes sur les insectes nuisibles de différentes espèces ; ceci fournit la possibilité de choisir pour certains des substances attractives et pour d'autres des substances répulsives, sans nuire aux insectes utiles". Un terpène, le d-limonène, est décrit comme étant un ingrédient insecticide dans un pesticide dans le Brevet des Etats-Unis 4 379 168 accordé le 5 avril 1983. La technique antérieure n'a pas reconnu les avantages de la production d'un pesticide contenant le linalol comme ingrédient actif efficace.

Selon la présente invention, il a été découvert que le linalol est un pesticide, larvicide et ovicide extrêmement efficace qui peut être employé dans de nombreuses compositions de pesticides. Il s'est avéré efficace pour tuer les insectes, y compris les puces, les mouches domestiques et les moustiques, différents oeufs et larves d'insectes, les tiques, l'acarien jaune commun et les oeufs d'acarien jaune commun.

Le linalol, connu aussi comme étant l'huile essentielle du muguet est tout à fait acceptable pour l'usage domestique. On peut l'obtenir de façon commode par distillation à partir de différentes huiles florales.
5 On peut employer séparément d'autres fractions de distillation pour d'autres usages.

On peut aussi employer et ceci de préférence, du linalol synthétique. Le linalol synthétique est avantageux parce qu'il est moins cher et parce que
10 l'on est certain qu'il ne contient pas d'autres fractions de distillation. Il peut être synthétisé de façon commode tout en fournissant une composition "organique". Le linalol s'associe bien avec les autres ingrédients des différentes formes d'insecticides fournies selon la présente invention.
15

Jusqu'à maintenant, le linalol n'a pas été considéré comme un insecticide approprié, malgré son utilité reconnu pour d'autres buts. La Demande de brevet français publiée N° 2 375 311, intitulé
20 "Composition sublimable contenant de l'adamantane et procédé de préparation d'un enduit pour la fabrication d'objets moulés" concerne une composition sublimable contenant un solide volatil sublimable. Il y est dit que pour protéger les vêtements contre les mites on
25 peut utiliser le linalol parmi d'autres composés. Le linalol est sensé être une huile essentielle qui repousse les insectes, par exemple comme la citronnelle. Les propriétés répulsives sont reconnues mais non les propriétés insecticides. Le brevet français N° 2 036
30 339, intitulé Compositions insecticides stabilisées, accordé à J.R. Geigy S.A. le 15 décembre 1970 décrit un insecticide à base d'esters phosphoriques utilisés comme insecticide. Il est dit que le linalol, qui fait l'objet d'une discussion en tant qu'alcool terpénique,

est utile comme stabilisant pour ralentir la décomposition des esters phosphoriques.

On a constaté aussi que le linalol était attractif pour certains insectes comme le vers à soie et les larves de la feuille du coton, tout en étant relativement inefficace comme substance répulsive pour le moustique (D.L.J. Opdyke (ed.) Monographs on Fragrance Raw Materials, p. 501 (Pergamon Press ; New York, N.Y. 1979).

L'emploi de linalol comme insecticide a été évité dans la technique antérieure.

Un but de la présente invention est donc de fournir de nouvelles compositions insecticides comprenant du linalol.

Un but de la présente invention est de fournir des produits à pulvériser pour tuer les mouches et des shampooings comprenant du linalol.

Un autre but de la présente invention est de fournir une composition efficace pour tuer les insectes, les larves d'insectes et les oeufs d'insectes et d'autres organismes nuisibles, y compris les tiques, les fourmis, les oeufs de puces, les larves de puces et les moustiques.

Un autre but de la présente invention, dans une forme de réalisation, est de fournir un insecticide à base de linalol utile pour traiter les zones d'infestation par fourmis.

Un but de la présente invention est également de fournir un insecticide utile pour combattre l'acarien jaune commun.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des formes d'insecticides à base de linalol dans lequel de l'alcool, des synergistes et/ou des tensio-actifs sont employés pour renforcer l'activité.

En résumé, selon la présente invention, il est fourni des compositions insecticides comprenant du linalol. Suivant la composition et la forme de celle-ci, le linalol peut représenter 0,1 à 95% de la composition. D'autres formes de compositions peuvent être des shampooings contenant de l'eau, des synergistes et/ou des produits à pulvériser qui peuvent contenir des synergistes et/ou de l'alcool ou de l'alcool et de l'eau. L'invention sera mieux comprise, à la fois en ce qui concerne son organisation et son mode de fonctionnement, si l'on se réfère à la description ci-après.

Le linalol se trouve à l'état naturel dans plus de 200 huiles provenant de fleurs, bois, feuilles et herbes. On le trouve dans les huiles de cannelle de Ceylan, sassafras, fleurs d'orangers, bergamote, Artemisia balchanorum, ylang ylang, bois de rose et autres huiles. Le linalol est connu aussi sous le nom de coriandrol ou de 3,7-diméthyl-1,6-octadiène-3-ol. Cette structure assure une activité insecticide significative et étonnament différente de celle d'autres terpènes ayant la même formule générale $C_{10}H_{18}O$. Le linalol est couramment utilisé comme agent aromatisant et comme parfum. Le linalol est connu aussi sous le nom de parfum de muguet. Le linalol peut être obtenu directement par distillation fractionnée à partir de produits végétaux. Il peut aussi être obtenu par synthèse à partir de terpènes monocycliques. Il peut être distiller à partir de d-limonène commercial. Tel qu'il est employé ici, le terme "d-limonène commercial" désigne une forme couramment disponible qui peut contenir environ 95% de d-limonène pur et approximativement sept autres huiles constituantes.

Le linalol sous sa forme pure est un liquide

visqueux. Il peut être associé à différents excipients. Il est soluble dans de nombreux alcools et dans des mélanges alcool-eau. Tel qu'il est employé ici, le terme "alcool", désigne l'éthanol sauf en cas d'indication différente. L'alcool est un solvant utile pour la pulvérisation. Lorsqu'il doit être employé comme shampoing insecticide, par exemple comme shampoing contre les puces des chiens ou des chats, le linalol peut être dispersé dans un liquide avec un tensio-actif. Il peut être associé à des excipients pour de nombreuses compositions insecticides connues pour donner des produits utiles tels que produits pour pulvérisation, produits pour immersion, shampooings et analogues. Lorsqu'on emploie une composition à pulvériser, celle-ci est formulée pour être utilisée sous forme non diluée et projetée sur le pelage d'un canidé, d'un félin ou d'un autre animal. On peut prévoir une pulvérisation par pompe ou en aérosol pour l'emploi sur les végétaux ou dans les applications domestiques ainsi que pour les usages vétérinaires. Les shampooings sont employés de façon classique.

Les insecticides contenant du linalol peuvent avoir des concentrations comprises entre environ 0,1 à 95%, le reste de la composition étant constitué par un excipient inerte ou support, comprenant des excipients classiques, des tensio-actifs, des stabilisants, des parfums et analogues. Le linalol peut être associé à d'autres insecticides et/ou synergistes dans un milieu support inerte.

Dans toute la discussion de l'invention et dans les revendications, tous les pourcentages, proportions et rapports de parties sont en poids sauf en cas d'indications différentes.

Dans un mode de réalisation de l'invention,

l'insecticide au linalol entre dans la composition d'une base de shampooining. Les shampooinings de la présente invention comprennent environ 0,5% à environ 10% de linalol, de préférence de 0,5 à 1%. La base de shampooining préférée actuellement contient environ 20-70% de tensio-actif ou d'émulsifiant qui peut être n'importe quel tensio-actif approprié du type anionique, cationique, non-ionique ou amphotère. On préfère aussi incorporer à la base de shampooining environ 0,01-5% d'un émollient qui peut être n'importe quel émollient approprié à l'emploi sur le pelage des animaux ; environ 0,01-5% d'huile de lanoline ou d'un dérivé de lanoline ; et environ 0,01-10% d'un moussant à fonction amide, qui peut être un diéthanolamide dérivé de l'huile de noix de coco. Le reste de la base de shampooining est de l'eau et, si on le désire, des matières destinées à remplir d'autres fonctions désirées, par exemple des parfums, des détergents, des épaississants, des stabilisants, des émulsifiants, des agents de conservation, des anti-oxydants, etc. Ces compositions de shampooinings sont particulièrement efficaces pour tuer les puces et les tiques.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'insecticide au linalol est employé dans un produit pour immersion de l'animal. On peut préparer un concentré pour immersion contenant environ 10 à environ 90% de linalol ainsi qu'un tensio-actif comme le Tween^R 80 ; le Sponto^R 232T ; le Sponto^R 234T ; le Tween^R 20 ou des tensio-actifs anioniques et non-ioniques ou analogues, de préférence en une quantité d'au moins 10% en poids. Les concentrés pour immersion de la présente invention peuvent aussi contenir un solvant comme le xylène ou d'autres solvants aromatiques, des solvants aliphatiques, des huiles minérales ou de

l'eau. On dilue le concentré pour immersion avec de l'eau pour former un bain contenant 0,3-2,5% de linalol et de préférence 0,3-1,5% de linalol et, mieux encore, environ 0,3% à environ 1,0%. On a découvert
5 que la composition pour immersion diluée est un insecticide efficace lorsqu'on l'applique sur des fourmi-
lières (en particulier de fourmis *Solenopsis*), ou lorsqu'on l'emploie en pulvérisation par terre. Le
concentré contre les fourmis peut comprendre de 2 à
10 20% en poids de linalol dans un excipient aqueux.

Lorsque la composition de la présente invention est formulée pour l'emploi en pulvérisation pour l'application aux animaux domestiques et à leur envi-
ronnement tels que litières, aux tapis et au mobilier,
15 la concentration de linalol est comprise entre environ
0,1 et 15%, de préférence entre environ 1% et environ
5% et mieux encore actuellement entre environ 1% et
environ 2%. Le reste de cette composition pour pulvé-
risation peut être un excipient liquide telle qu'une
20 solution d'eau et d'alcool dénaturé. La composition
peut contenir en outre du pipéronyl butoxyde et de
l'huile de sésame.

Les produits pour pulvérisation de tapis re-
présentant un mode de réalisation de la présente in-
25 vention peuvent se présenter de façon adéquate sous
forme de concentré comprenant environ 1 à environ 20%,
en particulier 1 à 10% de linalol. Un concentré préfé-
ré contient environ 10% de linalol, 40% de Witconate
P10-59 et 50% de Witconol NP100. Pour l'emploi en pul-
30 vérisation, on peut diluer ce concentré pour obtenir
une concentration finale désirée d'environ 0,5% à
environ 2,0% de linalol. Habituellement, le concentré
est formulé pour pouvoir être dilué avec environ 10-20
parties d'eau. "Witconate" et "Witconol" sont des

marques commerciales de Witco Chemical Company. Le Witconate P10-59 est un tensio-actif anionique qui est un sel d'amine de l'acide dodecylbenzène sulfonique. Le Witconol NP100 est un tensio-actif non-ionique qui
5 est un ester de nonylphénol et polyéthylène glycol.

Les formules d'aérosols contenant du linalol comme pesticides se sont révélées particulièrement efficaces contre les puces. Dans les compositions d'aérosols, le linalol peut être employé en quantité
10 comprise entre environ 1% et environ 15%, le reste comprenant environ 8% à environ 20% de propane avec le complément à 100 étant du 1, 1, 1-trichloroéthane (c'est-à-dire entre environ 65% et 91%). Dans une composition préférée, le linalol est prévu à une
15 concentration d'environ 10%, avec 2,5% de pipéronyl butoxyde comme synergiste ; environ 14% de propane comme agent de propulsion ; environ 32% de chlorure de méthylène comme solvant et comme agent de propulsion auxiliaire, le reste étant du 1, 1, 1-trichloroéthane
20 jouant le rôle de solvant et agent de propulsion auxiliaire complémentaires.

Shampooings

Le linalol est extrêmement efficace dans de nombreuses compositions de shampooings insecticides.
25 Dans les exemples suivants, différents constituants de shampooings sont employés avec l'agent toxique. On peut employer les bases de shampooings couramment disponibles. Une base de shampooing appropriée typique comprend :

30 20-70% de tensio-actif par exemple du lauryl sulfate
de triéthanolamine (à 40% de produit actif)
en poids
0,01-0,5% de dérivé de lanoline
0,01-0,5% d'émollient

0,01-10% d'amide

0-10% d'épaississant

le reste : eau, stabilisants, agents de conservation.

5 On peut employer au lieu de lauryl sulfate de triéthanolamine d'autres tensio-actifs anioniques comme le lauryl sulfate de sodium, une alfa oléfine sulfonate de sodium, le lauryl sulfonate d'ammonium et des tensio-actifs analogues.

10 On peut employer des tensio-actifs amphotères à la place de ou en association avec un tensio-actif anionique. En outre, on peut employer des tensio-actifs non-ioniques au lieu de ou en association avec des tensio-actifs anioniques.

15 Le dérivé de lanoline employé dans la formule de shampooings typiques peut être de l'huile de lanoline qui est la fraction liquide de la lanoline totale obtenue par des moyens physiques ; ce peut être aussi un nombre quelconque de polymères éthoxylés de la lanoline totale, comme le Lanogel 41, le Lanogel 21
20 (les deux étant des produits de Robinson-Wagner Chemical Company) ou de l'Ethoxylan 50 (un produit de Malstrom Chemical Company).

Dans ces compositions de shampooings, on peut employer n'importe quel émollients comme le glycérol, le myristate d'isopropyle ou le Finesolv TN. Le
25 Finesolv TN est un benzoate d'un alcool ayant 12-15 atomes de carbone et peut être obtenu chez Finetex, Inc.

30 L'amide employé dans l'exemple de composition typique peut être le Marsamid 50 (produit de AZS Chemical Company) qui est un diéthanolamide dérivé de l'huile de noix de coco, ou d'autres diéthanolamides dérivés de l'huile de noix de coco comme le Monamid^R 1509-ADD (marque déposée de Mona Chemical Company) ou

l'Emid^R 6515 (marque déposée de Emery Chemical Company).

5 L'agent épaississant, si l'on en emploie un, peut être le Methocel^R 65HG, qui est une méthylcellulose de Dow Chemical Company ; de l'hydroxypropyl méthycellulose ou des composés analogues comme les hydroxyéthyl celluloses, le Cellosize^R QP de Union Carbide ou leNatrosol^R 250 de Hercules Powder Company.

Exemple 1

10 Shampoing comprenant 1% en poids de linalol dans une base pour shampoing. Employé sur des animaux d'essai, ce shampoing tue les puces presque instantanément, par exemple en 3 mn environ. Le linalol a un effet insecticide rapide et le poil reste facile à
15 broser.

La base de shampoing employée dans cet exemple est :

50% de lauryl sulfate de triéthaloamine (à 40% de
produit actif)
20 5% d'amide
2,5% de glycérol
2,5% de dérivé de lanoline
1,0% de stabilisant
le reste : eau.

25 Dans cette base pour shampoing, le lauryl sulfate de triéthanolamine employé dans cet exemple est disponible sous le marque commerciale Standapol T, tensio-actif anionique produit par Henkel Corp. L'amide est le Marsamid 50, produit de l'AZS Chemical Company et le dérivé de lanoline de cet exemple est le
30 Lanogel 41, produit de Robinson-Wagner Chemical Company. On a prévu comme stabilisant dans cette base pour shampoing le Tween 80, produit non-ionique qui est un dérivé polyoxyalkylénique d'esters partiels

d'acides gras à longue chaîne et d'anhydrides d'hexitols, fabriqué par ICI Americas, Inc. "Tween" est une marque déposée de ICI Americas, Inc.

5 Les références à une "base pour shampoing" dans les exemples suivants concernent la composition de base pour shampoing de cet exemple 1.

Exemple 2

10 Shampoing comprenant 1% de linalol, 5,3% de d-limonène, le reste étant constitué par la base pour shampoing.

La destruction des puces reste rapide mais la composition de cet exemple ne mousse pas aussi bien que celle de l'exemple 1. La composition est perçue comme étant pratiquement inodore.

15

Exemple 3

20 Ce shampoing comprend 0,5% de linalol et 3,0% de d-limonène dans une base pour shampoing. La durée nécessaire à la destruction des puces est plus longue dans cet exemple mais néanmoins elle est inférieure à 10 mn. Les caractéristiques de moussage du shampoing ne sont pas diminuées et l'odeur est perçue comme étant agréable.

Exemple 4

25 On emploie aussi des pourcentages plus élevés de linalol. Dans cet exemple, le shampoing comprend 5% de linalol, 38% d'eau et 57% de base pour shampoing.

Exemple 5

30 Une autre modification des formules de shampoing au linalol, destinée à fournir un parfum apprécié d'huile d'agrumes concerne un shampoing formulé comme suit :

5% de linalol

0,25% d'acide citrique

0,25% de parfum "Fresh lime" (Lime fraîche disponible chez Arylessence Inc.)

5 Le reste de cette composition comprend la base pour shampoing de l'exemple 1 diluée avec de l'eau dans un rapport de 70% de base pour shampoing à 30% d'eau.

Exemple 6

10 On combine 5% de linalol et 1% de méthanol avec 94% d'une solution constituée par moitié d'eau et moitié pour la base pour shampoing. La composition de shampoing obtenue se révèle un insecticide efficace lorsqu'on l'applique à la fourrure d'animaux.

Exemple 7

15 On obtient aussi une efficacité insecticide avec un shampoing comprenant 1% de linalol, 5% de d-limonène, le reste étant la base pour shampoing.

Compositions pour pulvérisation par pompe

20 Un produit pour pulvérisation par pompe est un liquide destiné à l'emploi dans un récipient tenu à la main pour pulvériser directement sur la fourrure d'un animal et aussi sur de la literie, des tapis et d'autres surfaces de l'environnement. Pour l'application directe à l'animal, on peut pulvériser un brouillard du liquide sur le pelage d'un animal. La dose de saturation dépend de la taille et de la longueur du poil. La composition pour pulvérisation est pulvérisée sur la fourrure de l'animal et elle y reste. Les puces sont tuées à la fois par contact direct avec la composition pulvérisée sur les puces ainsi que par contact des puces avec la fourrure mouillée ou avec les vapeurs de linalol. On constate que l'éthanol est un excipient approprié pour dissoudre le linalol et l'entraîner sous forme de pulvérisation et pour laisser le

25

30

linalol sur la fourrure après évaporation de l'éthanol. Dans les exemples suivants, l'éthanol est fourni sous forme d'un alcool spécialement dénaturé, en particulier de SDA-40. Le SDA-40 comprend 0,47 l d'alcool tertio-butylique et 28-42 g de soit 1) alkaloïde brucine, 2) sulfate de brucine NF IX, 3) quassine ou, 4) toute combinaison de deux ou trois de ces dénaturants pour 378 l d'éthanol. Le SDA-40 n'est que légèrement dénaturé. On pourrait aussi employer de l'éthanol dilué. On peut employer d'autres alcools dénaturés. Des alcools saturés autres que l'éthanol peuvent aussi constituer un solvant pour le linalol ; cependant, on préfère l'éthanol.

Exemple 8

Composition insecticide extrêmement efficace pour pulvérisation par pompe, comprenant 5% de linalol et 95% d'une solution d'eau et de SDA-40 dans le rapport 3 parties d'eau pour 7 parties de SDA-40 en poids. Le pouvoir destructeur initial et la prolongation du pouvoir destructeur sur une période de 24 heures sont saturés à des niveaux de saturation de 25, 50 et 75%. Les niveaux de saturation sont des mesures subjectives du degré de mouillage de la fourrure d'un animal par la composition pulvérisée.

Exemple 9

On obtient également une efficacité insecticide avec 5% de linalol et 95% de SDA-40.

Exemple 10

On obtient une efficacité insecticide en employant 1% de linalol et 99% d'alcool dénaturé, à savoir de SDA-40.

Exemple 11

Une quantité de linalol de 1% est efficace dans une composition dans laquelle les 99% restants

sont constitués par de l'eau et du SDA-40 dans un rapport pondéral de 3/7 respectivement.

Exemple 11'

5 On peut aussi employer le linalol avec d'autres terpènes qui ont des propriétés toxiques, comme l'illustrent les exemples 12 et 13.

Exemple 12

10 Composition pour pulvérisation comprenant 1% de linalol, 1% d'alpha-terpineol et 98% de SDA-40. A des niveaux de saturation nominaux de par exemple 50%, pour une longueur de poil donnée, on obtient une destruction rapide, à savoir en moins de 10 mn. Cependant l'odeur est plus forte que celle des compositions des exemples 10 et 11.

15 Exemple 13

Composition par pulvérisation par pompe comprenant 0,5% de linalol, 5,43% de d-limonène et 94,07% de SDA-40. On réalise une destruction efficace et la composition est perçue comme ayant une bonne odeur par
20 les personnes qui font les essais.

Exemple 14

On diminue la proportion de linalol et la proportion de SDA-40 dans une composition de pulvérisation par pompe constituée par 1% de linalol, 5,43%
25 de d-limonène et 93,57% de SDA-40. Ici aussi, on signale une bonne destruction et une bonne odeur.

Exemple 15

On reproduit la composition de l'exemple 14, à cette différence près que l'on retire 0,5% en poids de SDA-40 et qu'on le remplace avec du Vita Cos 535,
30 qui est une forme de glycérides du germe de blé. Vita Cos est une marque commerciale de Wickhen Products, Inc. On indique une destruction efficace et en même temps une odeur agréable. En outre, le pelage des ani-

maux reste brillant lorsqu'on le brosse après séchage du produit pulvérisé.

Produit pour immersion

5 Produit pour immersion dans lequel un animal
peut être baigné. Le produit pour immersion est fourni
de préférence sous la forme d'un concentré contenant
environ 10% à environ 90% de linalol, et environ 90% à
10 environ 10% d'un tensio-actif qui peut être un tensio-
actif anionique ou non-ionique. On peut diluer forte-
ment le concentré dans de l'eau pour préparer la com-
position pour immersion. Une dilution préférée est de
7,8 à 32 ml de concentré par litre d'eau. La dilution
15 désirée varie en fonction de la concentration du
linalol dans le concentré. La dilution du concentré
doit réaliser une concentration finale de linalol
d'environ 0,3% à environ 2,5%, de préférence d'environ
0,3% à environ 1,5% et mieux encore d'environ 0,3% à
environ 1,0% pour l'application à l'animal. Le
20 stockage sous forme diluée pendant une période
prolongée, par exemple pendant plusieurs mois, peut
provoquer une certaine baisse d'activité.

Exemple 16

25 Concentré pour immersion comprenant 10% de
linalol, 75% de d-limonène et 15% de Tween^R 80. Le
Tween 80 est un tensio-actif qui rend les huiles ter-
péniques miscibles à l'eau. Lorsqu'on dilue, ainsi
qu'il est décrit ici, en mélangeant de 7,8 à 16 ml
dans un litre d'eau, la solution reste limpide. On
30 indique une destruction extrêmement efficace des puces
ainsi que des caractéristiques de séchage
satisfaisantes.

On peut remplacer le Tween^R 80 par d'autres
tensio-actifs. Tween est une marque commerciale dépo-

sée de ICI Americas, Inc., pour des produits non-ioniques qui sont des dérivés polyoxyalkyléniques d'esters partiels d'acides gras à longue chaîne et d'anhydrides d'hexitols.

5 Exemple 17

Préparation d'un concentré insecticide pour immersion comprenant 90% de linalol et 10% de Tween^R 80. On obtient des compositions insecticides pour immersion très efficaces en diluant ce concentré à des rapports variant d'environ 8 à environ 16 ml par litre d'eau.

10 Exemple 18

On peut prévoir aussi un concentré au linalol pour immersion ayant une concentration de linalol réduite. On a prévu un concentré pour immersion comprenant 5% de linalol, 10% de Tween^R 80, 30% de Farnesol 55% d'huile de ricin. Comme le Farnesol joue à la fois le rôle de parfum et d'insecticide, la gamme de dilution peut être la même que dans les exemples d'immersion précédents avec des résultats efficaces.

20 Composition à pulvériser sur des tapis

Le pouvoir insecticide et pesticide est utile dans une composition destinée à pulvériser sur les tapis. Les tapis peuvent abriter des puces et d'autres organismes nuisibles. Dans les exemples suivants sont données des formules de concentrés. Au moment de l'application, chacun des concentrés peut être dilué de 10 fois ou de 20 fois en poids avec de l'eau pour être appliqué sur un tapis.

30 La concentration après dilution est de préférence comprise entre environ 0,5% et environ 2,0% de linalol dans des compositions à pulvériser.

Le degré de saturation exigé pour un tapis

est à peu près analogue à celui qui est exigé pour les animaux. La longueur de poil et la densité du tapis dicte la quantité de pulvérisation exigée.

Exemple 19

5 Concentré pour pulvérisation sur tapis comprenant 10% de linalol, 10% d'alpha-terpinéol, 40% de Witconate P10-59 et 40% de Witconol NP-100. Le P10-59 comprend un sel d'amine de l'acide dodécyl benzène
10 sulfonique. Le NP-100 comprend un éther de nonylphénol polyéthylène glycol. Lorsqu'ils sont dilués ainsi qu'il est prévu ci-dessus, les produits pour pulvérisation se révèlent des insecticides efficaces.

Exemple 20

15 Composition insecticide efficace pour pulvérisation dans laquelle les quantités de composés terpéniques de l'exemple 19 sont doublées, avec diminution proportionnelle des quantités des autres constituants. Dans les exemples décrits ci-dessus, l'espèce la plus active de terpènes où il y a une combinaison
20 de terpènes s'est avérée être le linalol.

Tableau 1

Puces placées sur une surface traitée humide
(Pourcentage de mortalité plus immobilité.)

Traitement 5 mn. 10 mn. 15 mn. 20 mn. 60 mn.

Linalol	97%	97%	100%	100%	100%
Témoin (H ₂ O)	0	0	0	0	0

30 Les pourcentages représentent la somme de la mortalité et de l'immobilité (les puces sont étendues sur le côté et ne peuvent pas marcher). On utilise 27-36 puces par traitement. Tous les produits sont uti-

lisés à une concentration finale de 0,7% de linalol (solution de base de linalol préparée à partir de 90% de linalol et 10% de Tween^R 80 puis diluée à 7,8 ml par litre ou 1/128).

5 Comme le montre le tableau 2 ci-dessous, le linalol peut être efficace à différentes concentrations. Dans les essais de l'exemple présent, les compositions de base sont préparées à partir de 90% d'argent toxique et 10% de Tween 80. Les solutions de base
10 sont diluées avec de l'eau pour obtenir les différentes concentrations indiquées ci-dessous. On dépose 1 millilitre sur du papier filtre dans des boîtes de petri et on met les larves de puces sur le papier humide. On emploie 10 larves pour chaque traitement.

15

Tableau 2

Toxicité du linalol pour les larves de puces
(Mortalité pour cent.)

20

Temps écoulé pour le début de l'essai

5 mn. 10 mn. 15 mn. 30 mn.

25

10% de linalol	70	70	100	100
5% de linalol	30	80	100	100
2,5% de linalol	10	30	90	100
1% de linalol	10	30	60	100

30

Toxicité de compositions pour pulvérisation à base d'eau pour les mouches domestiques et les moustiques adultes.

On a découvert que l'on peut employer une

gamme étendue de concentration de l'insecticide linalol pour une pulvérisation efficace destinée à tuer les mouches domestiques et les moustiques adultes.

5 On prépare une solution de base de linalol avec 90% de linalol et 10% de Tween^R 80. On dilue cette solution de base avec de l'eau pour obtenir des concentrations d'insecticides de 10%, 5% et 2,5%.

10 On place les insectes adultes dans des boîtes en carton cylindriques munies de couvercles perforés. On pulvérise l'insecticide à travers les perforations en employant un pulvérisateur en verre pour chromatogramme. Pour simuler les conditions en atmosphère ouverte, 3-5 mn après la pulvérisation, on tranfère les insectes sur du papier filtre dans des
15 boîtes de petri. En faisant ceci, on les retire du récipient légèrement mouillé de composition pulvérisée.

20 On emploie 10 mouches domestiques pour chaque traitement et 7-10 moustiques par traitement. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

25 Essais sur des mouches domestiques et des moustiques adultes avec des pulvérisations de linalol

On prépare les solutions de base de linalol à partir de 90% d'agents toxiques et 10% de Tween^R 80. Les concentrations désirées d'agents toxiques pour les
30 essais suivants sont ensuite obtenues par dilution de la solution de base avec de l'eau.

Mouches domestiques :

10% - Toutes les mouches sont immobiles au bout de 1mn, 100 sont immobiles au bout de 5 mn et la morta-

lité est de 100% au bout de 5 mn.

5 5% - 80% des mouches sont immobiles au bout de 2 mn,
100% sont paralysées au bout de 10 mn, 30% récupèrent
partiellement et bourdonnent étendues sur le dos au
bout de 30-60 mn mais toutes meurent en fin de compte.

Moustiques

10 10% - "Foudroyage" instantané, 100% ne bougent plus et
meurent immédiatement.

5% - "Foudroyage" instantané, 100% ne bougent pas ou
récupèrent.

2,5% - 50% bougent encore au bout de 15 mn.

15 Traitement contre les fourmis du genre Sole-
nopsis

Le linalol est efficace pour le traitement
des monticules habités par des fourmis du genre Sole-
nopsis.

20 L'efficacité surprenante contre les fourmis
est particulièrement importante compte tenu du fait
que les insecticides contre fourmis Solenopsis large-
ment utilisés ont été récemment désapprouvés par l'A-
gence pour la protection de l'Environnement. En parti-
culier, la fourmi considérée est une fourmi du genre
25 Solenopsis, omnivore et piquant féroce. Alors
qu'elles sont généralement inconnues dans le nord des
Etats-Unis, elles sont natives du sud des Etats-Unis
et leur région de pénétration s'étend. Il est
particulièrement utile de fournir un traitement contre
30 les fourmis Solenopsis comme dans les exemples
ci-dessous.

Exemple 21

On prépare un concentré pour immersion selon
l'exemple 16. Pour l'emploi, on dilue le concentré

dans la proportion de 16 ml pour un litre d'eau. On verse 1,9 l du mélange sur une fourmilière de fourmis *Solenopsis* de dimension moyenne (25 cm/15 cm). Les insectes atteints par le liquide sont extrêmement agités et commencent à évacuer les fourmilières. Au bout de 48 heures, on ne trouve aucun adulte vivant.

Exemple 22

On prépare un concentré pour immersion selon l'exemple 17 et on dilue ensuite le concentré dans la proportion de 16 ml pour un litre d'eau. On verse 1,9 l de ce mélange dilué sur une fourmilière de dimension moyenne comme dans l'exemple 21. Comme dans le cas de l'exemple 21, on ne trouve aucune fourmi vivante adulte au bout de 48 heures.

Ovicide pour mouches

Le linalol s'est révélé efficace sur les oeufs de puces ainsi qu'il est décrit dans l'exemple 23 ci-dessous.

On prépare une composition pour pulvérisation ayant une concentration de 0,5% de linalol dans un solvant (éthanol à 5,0%) et un excipient (0,1% de Tween^R 80 dans de l'eau). On place les oeufs dans des carrés de tapis. On applique la pulvérisation aux carrés de tapis jusqu'à ce que le tapis soit humide au toucher. On examine les carrés de tapis pour y détecter des larves vivantes 11 jours après le traitement et des puces adultes 24 jours après le traitement. Dans chaque cas, on place dans chaque carré 50 oeufs âgés de 1-16 heures. On ne trouve ni larves vivantes ni puces adultes. La pulvérisation de linalol a empêché les oeufs de puces de se développer.

Tableau 4

Toxicité comparée de d-limonène à 1% et de linalol à 1% pour les oeufs de puces dans un tapis

5

	Nombre d'oeufs placés dans les carrés de tapis	Traitement	Pourcentage d'appari- tion d'adultes
10	-----	-----	-----
	50	1,0% de d- limonène	68
	48	1,0% de linalol	0
15	50	témoin-non traité	62
	57	témoin-traité par l'eau	72

20

Les formules ci-dessus sont toxiques pour un excipient constitué d'eau contenant 0,1% Tween^R 80

Acaricide

25

Le linalol s'est révélé efficace pour la destruction de l'acarien jaune commun et des oeufs d'acarien jaune commun.

Exemple 24

30

Préparation d'une composition comprenant 0,1% de linalol et 0,1% de Tween 80 dans une solution aqueuse. La pulvérisation est appliquée à des feuilles qui ont été coupées sur des plantes infectées par les insectes et mises dans des boîtes de petri. On pulvérise sur les feuilles un fin brouillard d'insecticide.

On atteint une mortalité de 100% des oeufs d'acarien jaune commun.

Exemple 25

5 On prépare une composition pour pulvérisation comprenant 0,5% de linalol et 0,1% de Tween 80 en solution aqueuse. Lorsqu'on fait une application comme dans l'exemple 24, on obtient une mortalité de 100% des acariens jaunes communs.

10 On constate que le linalol à une concentration de 1% ou moins a une phytotoxicité minimale et n'a que peu ou pas d'effet nuisible sur les végétaux.

Synergistes

15 La toxicité du linalol pour les puces adultes peut être renforcée par association avec des synergistes tels que l'huile de sésame ou le pipéronyl butoxyde. A des concentrations de 0,25-0,5% de synergistes, on peut diminuer de façon très importante sans qu'il y ait diminution de l'activité insecticide comme l'illustrent les exemples 26 et 27.

20 Exemple 26

On prépare une composition pour pulvérisation contenant 0,2% de linalol et 0,5 d'huile de sésame dans du SDA-40, qui s'avère efficace lorsqu'elle est employée conformément à l'exemple 9 ci-dessus.

25 Exemple 27

30 On prépare une composition pour pulvérisation par pompe avec du SDA-40 selon l'exemple 9 ci-dessus qui comprend 0,2% de linalol et 0,5% de pipéronyl butoxyde. On obtient une mortalité de 100% sur les puces adultes.

L'efficacité de ces constituants additionnels avec le linalol est illustrée plus en détails dans le Tableau 5.

Tableau 5

5 Toxicité du linalol synergisé par de l'huile de sésame
ou du pipéronyl butoxyde pour les puces adultes

		Mortalité après les intervalles de temps ci-dessous					
10	Traitement	5 mn	10 mn	15 mn	20 mn	60 mn	24 h
	0,2% de linalol	0%	1%	1%	3%	32%	40%
15	0,2% de linalol + 0,5% d'huile de sésame	10%	49%	77%	88%	100%	100%
	0,2% de linalol + 0,5% de pipéronyl butoxyde	5%	10%	19%	50%	63%	100%
20	0,5% de pipéronyl butoxyde (témoin)	0%	1%	1%	7%	29%	40%
25	0,5 d'huile de sésame (témoin)	0%	0%	0%	0%	0%	0%

* a- Valeurs moyennes pour 2-4 essais

30 Une heure après le traitement, d'après les
résultats ci-dessus, on notera les pourcentages com-
parés de mortalité :

0,2% de linalol seul	32%
0,2% de linalol avec de l'huile de sésame	100%
35 0,2% de linalol avec du pipé- ronyl butoxyde	63%

Toxicité de vapeurs de linalol

Pour vérifier la toxicité des vapeurs de linalol pour les puces et autres insectes, on a conçu un appareil d'essai dans lequel le fond d'un récipient ou d'une chambre est recouvert de papier filtre et dans lequel un couvercle s'ajustant bien est placé sur la chambre. On perce un trou dans le couvercle et on place un tamis de fils métalliques à mailles très fines au-dessus du trou. Au-dessus du tamis, on place un anneau en verre d'environ 7,5 cm de hauteur et, au-dessus de l'anneau en verre, un couvercle. L'anneau en verre est scellé au sommet de la chambre.

On dépose les composés toxiques avec une pipette sur le papier filtre et on place immédiatement les insectes ou les oeufs d'insectes dans la chambre au-dessus du tamis. L'agent toxique employé pour former les vapeurs se trouve dans un excipient inerte constitué de 5,0% d'alcool dénaturé, 0,1% de Tween^R 80, le reste étant de l'eau.

Tableau 6

Toxicité de vapeurs de linalol pour des puces adultes
(Pourcentage de mortalité plus immobilité)

Traitement	Nombre de puces
-----	-----
1% de linalol	28
0,2% de linalol	26
témoin-non traité	31

Durée	5 mn	10 mn	15 mn	20 mn	60 mn	24 h
	7	7	29	50	100	100
	4	4	7	10	57	62-
5	0	0	0	0	0	0

Tableau 7

10 Toxicité de vapeurs de linalol pour des puces à l'état larvaire

Traitement	Observation au bout de 24h
5,0% de linalol	mortalité 100%
2,5% de linalol	mortalité 100%
1,0% de linalol	mortalité 100%
0,5% de linalol	mortalité 100%
0,3% de linalol	mortalité 100%
témoin 5,0% d'alcool dénaturé	mortalité nulle
témoin-eau	mortalité 3%

30 Dans chacun des traitements présentés ci-dessus, 25-30 larves sont placées dans la chambre au-dessus du tamis. Comme dans l'exemple précédent, la composition toxique consiste en linalol au pourcentage indiqué dans un excipient inerte comprenant 5,0% d'alcool dénaturé, 0,1% de Tween^R 80, le reste étant de

l'eau.

Tableau 8

5

Toxicité de vapeurs de linalol pour des oeufs de puces
(Observations)

	Traitement	48 heures	72 heures
10	-----	-----	-----
	1,0% de linalol	proportion d'oeufs éclos 0,7% 1/150	proportion d'oeufs éclos 4,7%
15	témoin-non traité	proportion d'oeufs éclos 56%	proportion d'oeufs éclos 56%

20 Dans le traitement des oeufs de puces ci-dessus, dans chaque essai, on place 50 oeufs dans la chambre à vapeur et les données ci-dessus sont les moyennes de trois essais. La composition de linalol employée pour former les vapeurs est la même que celle
25 qui est indiquée pour le Tableau 6 ci-dessus.

Insecticide en aérosol contre les puces

On a découvert que les compositions pour aérosol contenant du linalol sont efficaces pour tuer les puces dans un environnement domestique.

30

Exemple 28

Aérosol au linalol

10% de linalol

2,5% de pipéronyl butoxyde

32% de chlorure de méthylène

14% de propane

le reste : 1, 1, 1-trichloroéthane

5 Dans les essais sur l'aérosol ci-dessus, on place des puces dans des récipients ouverts à environ 3 m, 6 m et 9 m d'un point de dégagement dans une maison résidentielle non occupée. Dans un essai, le pourcentage de destruction 2 heures après le dégagement d'aérosol est de 56%, 80% et 84% pour les dispenses de 3, 6 et 9 m respectivement. Dans un second essai à des distances de 3, 6 et 9 m, les taux de destruction respectifs au bout de 2 heures sont de 88%, 92% et 96%.

10 En résumé, la présente invention fournit des insecticides, des larvicides et des ovicides au linalol. En outre, les compositions de la présente invention peuvent être fournies sous une grande variété de formes, à des concentrations variables de linalol pour assurer une toxicité efficace dans différentes conditions d'applications et/ou pour l'emploi sur différentes espèces d'insectes et autres organismes nuisibles.

15 20 On peut apporter d'autres modifications sans s'éloigner de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition pesticide constituée essentiellement de 0,1-95% de linalol en poids.

2. Shampooining pesticide constitué essentiellement de 0,5-10% de linalol dans une base pour shampooining.

3. Shampooining selon la revendication 2 constitué essentiellement de 0,5-1% de linalol.

4. Composition pesticide pour pulvérisation par pompe constituée essentiellement de 0,1% et 15% de linalol dans un excipient liquide.

5. Composition pour pulvérisation selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du pipéronyl butoxyde.

6. Composition pour pulvérisation selon la revendication 4 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'huile de sésame.

7. Composition pour pulvérisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'excipient comprend de l'éthanol.

8. Composition pour pulvérisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que l'excipient comprend de l'eau et de l'éthanol dans un rapport d'environ 3/7 en poids.

9. Concentré de pesticide pour immersion destiné à la préparation d'un bain dilué pour l'application à des animaux, comprenant un ingrédient pesticide constitué essentiellement de linalol en quantité d'au moins 10% en poids avec au moins environ 10% de tensio-actifs.

10. Concentré pesticide pour pulvérisation sur des tapis contenant un ingrédient insecticide constitué de linalol à une concentration comprise

entre environ 1% et environ 20% en poids dans un excipient destiné à rendre ce concentré miscible à l'eau.

11. Concentré selon la revendication 10 caractérisé en ce que le linalol est à une concentration comprise entre environ 1% et environ 10% en poids.

12. Composition pour pulvérisation sur des tapis constituée essentiellement d'environ 0,5% à environ 2,0% de linalol en poids.

13. Concentré pour le traitement contre les fourmis comprenant 2-20% en poids de linalol dans un excipient aqueux.

14. Composition insecticide contre les fourmis constituée essentiellement d'au moins 0,1% de linalol en poids en solution.

15. Composition insecticide contre les fourmis selon la revendication 14, caractérisée en ce que le linalol est à une concentration comprise entre environ 0,3% et environ 1,5%.

16. Composition pour aérosol destinée à tuer les organismes nuisibles telles que les puces et les tiques comprenant :

- du linalol en quantité comprise entre environ 1% et environ 15% du poids total de la composition ;
- du propane en quantité comprise entre environ 8% et environ 20% du poids total de la composition ;
- du 1, 1, 1-trichloroéthane, qualité pour aérosol, en quantité comprise entre environ 65% et environ 91% du poids total de la composition.

17. Composition pour aérosol selon la revendication 16 caractérisée en ce que le linalol représente environ 10% du poids total de la composition, le propane représente environ 14% du poids total de la

composition et le 1, 1, 1-trichloroéthane représente le reste de la composition.

18. Composition selon la revendication 17 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du pipéronyl butoxyde en quantité d'environ 2,5% du poids total de la composition et du chlorure de méthylène en quantité d'environ 32% du poids total de la composition.

19. Procédé pour lutter contre les puces et les tiques sur la peau et le pelage d'un animal hôte caractérisé en ce que l'on applique à cet hôte une quantité toxique efficace d'une composition à base de linalol selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

20. Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce que l'étape d'application comprend l'application d'un produit pour immersion à la peau et au pelage.

21. Procédé pour tuer les mouches domestiques et les moustiques adultes comprenant la mise en contact de ces mouches ou de ces moustiques avec une composition pour pulvérisation comprenant du linalol en quantité toxique efficace selon l'une quelconque des revendications 1 ou 4 à 8.

22. Procédé pour lutter contre les fourmis consistant à placer sur une fourmilière une solution de linalol contenant une quantité toxique efficace de linalol.

23. Procédé pour lutter contre les acariens jaunes communs ou leurs oeufs par mise en contact de ces acariens jaunes communs ou de leurs oeufs avec une quantité toxique efficace de linalol.

24. Procédé pour lutter contre les larves de puces par mise en contact de ces larves de puces avec une quantité toxique efficace de linalol.