



УКРАЇНА

(19) UA (11) 56140 (13) C2

(51) 7 A01N43/56,47/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ІНСЕКТИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З КОМАХАМИ

1

2

(21) 98010420

(22) 26 06 1996

(24) 15 05 2003

(86) PCT/FR96/00993, 26 06 1996

(31) 95/08073

(32) 29 08 1995

(33) FR

(31) 60/007,747

(32) 13 10 1995

(33) US

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р

(72) Гаупієр Мартін, FR, Дероіс Жан, FR

(73) РОН-ПУЛЕНК АГРОШІМІ, FR

(56) FR, A, 2 713 889, 1995

JP, A, 61 106 505, 1986

WO, 87/03781, 1986

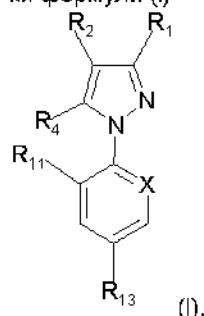
EP, A, 0 212 226, 1987

EP, A, 0 295 117, 1988

EP, B1, 0 500 209, 1992

(57) 1 Інсектицидна композиція, що містить

а) від 0,001 до 5%, краще - від 0,05 до 0,5% сполуки формули (I)



у якій

- R₁ означає атом галогену, групу CN або метил,
- R₂ означає S(O)_nR₃,
- R₃ означає алкіл або галогеналкіл,
- R₄ означає атом водню або галогену, або радикал NR₅R₆, S(O)_nR₇, C(O)R₇ або C(O)O-R₇, алкіл, галогеналкіл або OR₈ або радикал N=C(R₉) (R₁₀),
- R₅ та R₆ означають незалежно атом водню або алкіл, галогеналкіл, C(O) алкіл, S(O)_nCF₃ або R₅ та R₆ разом можуть утворювати двовалентний алкіленовий радикал, який може бути перерваний одним або двома двовалентними гетероатомами, такими, як кисень або сірка,
- R₇ означає алкіл або галогеналкіл,

- R₈ означає алкіл, галогеналкіл або атом водню,
- R₉ означає алкіл або атом водню,
- R₁₀ означає фенільний або гетероарильний радикал, який може бути заміщений одним або кількома атомами галогену або групами такими, як OH, -O-алкіл, -S-алкіл, ціаногрупа або алکیلна група,

- R₁₁ та R₁₂ означають, незалежно один від одного, атом водню або галогену,

- R₁₃ означає атом галогену або галогеналکیلну групу, галогеналкоксильну групу, групу S(O)_qCF₃ або SF₅,

- m, n, q, r означають, незалежно один від одного, ціле число, що дорівнює 0, 1 або 2,

X означає тривалентний атом азоту або радикал C-R₁₂, при цьому три інші валентності атома вуглецю утворюють частину ароматичного циклу, за умови, що коли R₁ означає метил, тоді R₃ означає галогеналкіл, R₄ означає NH₂, R₁₁ означає Cl, R₁₃ означає CF₃ і X означає N,

б) від 0,05 до 10%, краще - від 0,1 до 5% згущувача, і

в) від 5 до 50%, краще - від 10 до 40% пропіленгліколю, при цьому сполука формули (I) перебуває у розчиненому вигляді у вищезгаданій композиції

2 Інсектицидна композиція по п. 1, яка **відрізняється** тим, що висота краплі композиції над плоскою поверхнею, на яку її нанесено, при кімнатній температурі залишається більше 1 мм, краще - більше 3 мм через період часу більше 1 дня, краще - більше 2 днів

3 Інсектицидна композиція по будь-якому з пп. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що згущувач вибрано з гетерополісахариду, солі поліакрилату, зокрема амонієвої солі, сополімеру винілпіролідону та вінілацетату, полігліколю, такого, як поліетиленгліколь, крохмалю або гуміарабіку

4 Інсектицидна композиція по будь-якому з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що вона містить також від 30 до 70%, краще - від 40 до 60% цукрів

5 Інсектицидна композиція по п. 4, яка **відрізняється** тим, що цукри обрано з моно-, оліго- або поліорганосахаридів, краще - з сахарози, лактози, фруктози, декстрози, глюкози або ж меляси чи меду

6 Інсектицидна композиція по будь-якому з пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що сполука формули (I) являє собою 5-аміно-3-ціано-1-[2,6-дихлор-4-

(13) C2

(11) 56140

(19) UA

(трифторметил)феніл]-4-

[(трифторметил)сульфініл]-1H-піразол

7 Інсектицидна композиція по будь-якому з пп 1-6, яка відрізняється тим, що вона містить також консервант, який запобігає руйнуванню цукру, та/або згущувач, що його обирають з бензоату натрію, 1,2-бензізотіазолін-3-ону, бензойної кислоти, пара-гідроксibenзойної кислоти та її складних ефірів та солей лужних або лужноземельних металів, зокрема, натрієвої солі, 2-фенілфенолу та його солей лужних або лужноземельних металів, зокрема, натрієвої солі

8 Інсектицидна композиція по будь-якому з пп 1-7, яка відрізняється тим, що вона також містить аттрактант, що його обирають, зокрема, з духмянних речовин тваринного або рослинного походження, або глютамат натрію

9 Інсектицидна композиція по будь-якому з пп 1-8, яка відрізняється тим, що при кімнатній температурі вона має в'язкість від 30 до 10000 сП, краще - від 60 до 1000 сП

10 Спосіб боротьби з комахами, який відрізняється тим, що на зону, у якій вони можуть перебу-

вати, наносять ефективну кількість композиції по пп 1-9

11 Спосіб боротьби по п 10, який відрізняється тим, що ефективна кількість відповідає дозі сполуки формули (I), що дорівнює дозі, необхідній для знищення принаймні 90% комах протягом часу від 2 до 15 днів, краще - від 2 до 4 днів

12 Спосіб боротьби по будь-якому з пп 10 або 11, який відрізняється тим, що комахами є мурашки

13 Спосіб боротьби по п 12, який відрізняється тим, що ефективна кількість використовуваної композиції відповідає дозі сполуки за формулою (I), що становить від 5 мг до 5 г на 100 м², краще - від 10 мг до 2 г на 100 м²

14 Спосіб боротьби по будь-якому з пп 11-13, який відрізняється тим, що композицію наносять у вигляді крапель

15 Спосіб боротьби по будь-якому з пп 11-14, який відрізняється тим, що композицію поміщають всередину закритої коробки-носія приманки, що має отвори, пристосовані за розміром для виняткового використання мурашками

Даний винахід стосується нових сполук, призначених для боротьби з комахами, та способу боротьби з використанням вищезгаданих сполук

З європейської заявки на патент 295117 та міжнародних заявок на патенти 87/3781, 93/6089 та 94/21606 є відомим, зокрема, інсектицидні сполуки на зразок феніл-піразолу, які застосовуються для боротьби з комахами. Європейська заявка на патент 295117 стосується також сполук у формі істинних приманок, що містять від 0,01% до 5% таких діючих речовин

Часто бажано розміщувати такі приманки у зонах, де можуть пересуватись шкідливі комахи, зокрема, йдеться про мурашок, тарганів, ос, термітів, особливо про комах, які пересуваються групами або колоніями, як мурашки. Зони, про які йдеться, можуть являти собою, зокрема, житлові приміщення або простори за межами цих приміщень, такі, як тераси або парки, або пішохідні доріжки

При використанні приманок у вигляді рідких сполук найзручнішим є розповсюдження таких приманок у формі крапель, і бажано, щоб ці краплі залишалися протягом тривалого часу

Тобто, якщо користувач хоче наносити ці сполуки у формі крапель, бажано, щоб вищезгадані краплі зберігались протягом максимально можливого періоду часу, щоб комахи могли ефективно контактувати з цими сполуками і якомога більше їх з'їсти. З точки зору даного винаходу під краплею розуміється об'єм округленої форми, що становить від 0,01 до 1мл, краще - між 0,01 і 0,1мл з висотою для ізольованої краплі на плоскій поверхні понад 1мм, краще - понад 3мм краплі зникали якомога повільніше, особливо за рахунок розтікання або випарювання

Внаслідок різної природи підкладок, на які можуть бути нанесені ці краплі, необхідно також, щоб вони не поглинались надто швидко, наприклад, у

випадку пористих підкладок

Бажано також, щоб при багаторазовому використанні з однієї посудини, що використовується для зберігання сполуки, інсектицидна сполука зберігала свої властивості, незважаючи на повторюване відкривання та закривання упаковки

Завданням винаходу є усунення, повне або часткове, цих проблем

Ще одним завданням винаходу є розробка ефективних композицій, призначених для нанесення у вигляді крапель

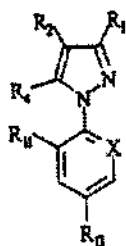
Більш конкретно, завданням винаходу є розробка композицій, що містять, принаймні одну інсектицидно активну речовину на зразок феніл-піразолу, придатну для нанесення в формі крапель, особливо в умовах, що сприяють випаровуванню або абсорбції рідин

Водночас завданням винаходу є розробка композицій, привабливих і поживних для комах, призначених спеціально для стадних комах та/або комах, що живуть колоніями, таких, як мурашки, що містять принаймні одну інсектицидно активну речовину на зразок феніл-піразолу. Завданням винаходу є також розробка таких інсектицидних композицій, які зберігали б свої властивості при багаторазовому використанні, особливо при частому відкриванні упаковок, у яких вони містяться

Зазначені завдання можуть бути розв'язані повністю або частково за допомогою композицій та способу боротьби згідно винаходу, які детально описуються нижче. Процентний вміст, вказаний у даному описі, являє собою масові відсотки (маса/маса), за винятком спеціально обумовлених випадків

Таким чином, об'єктом даного винаходу є, у першу чергу, інсектицидна композиція, що містить

а) 0,001 - 5%, краще - 0,05 - 0,5% сполуки формули (I)



(I)

у якій

R_1 позначає атом галогену, групу CN або метил,

R_2 позначає $S(O)_nR_3$,

R_3 позначає алкіл або галогеналкіл,

R_4 позначає атом водню або галогену, або радикал NR_5R_6 , $S(O)_mR_7$, $C(O)R_7$ або $C(O)O-R_7$, алкіл, галогеналкіл або OR_8 або радикал $N=C(R_9)$ (R_{10}),

R_5 та R_6 позначають, незалежно, атом водню або алкіл, галогеналкіл, $C(O)$ алкіл, $S(O)_nCF_3$, або R_5 та R_6 разом можуть утворювати двовалентний алкіленовий радикал, який може бути перерваний одним або двома двовалентними гетероатомами, такими, як кисень або сірка,

R_7 позначає алкіл або галогеналкіл,

R_8 позначає алкіл, галогеналкіл або атом водню,

R_9 позначає алкіл або атом водню,

R_{10} позначає фенільний або гетероарильний радикал, який може бути заміщений одним або кількома атомами галогену або такими групами, як OH, -O-алкіл, -S-алкіл, ціаногрупа або алкільна група,

R_{11} та R_{12} позначають, незалежно один від одного, атом водню або галогену,

R_{13} позначає атом галогену або галогеналкільну групу, галогеналкоксильну групу, групу $S(O)_qCF_3$ або SF_5 ,

m, n, q, r позначають, незалежно один від одного, ціле число, що дорівнює 0, 1 або 2,

X позначає тривалентний атом азоту або радикал C- R_{12} , при цьому три інші валентності атому вуглецю утворюють частину ароматичного циклу,

за умови, що, коли R_1 позначає метил, тоді R_3 позначає галогеналкіл, R_4 позначає NH_2 , R_{11} позначає Cl, R_{13} позначає CF_3 і X позначає N,

б) 0,05 - 10%, краще - 0,1 - 5% згущувача, та

в) 5 - 50%, краще - 10 - 40% пропіленгліколю, при цьому сполука формули (1) перебуває у розчиненому вигляді у вищезгаданій композиції

Алкільні радикали, описані у формулі (1), містять звичайно від 1 до 6 атомів вуглецю. Цикл, утворений двовалентним алкіленовим радикалом, позначеним R_5 та R_6 , та атомом азоту, з яким пов'язані радикали R_5 та R_6 , звичайно являє собою цикл, що складається з 5, 6 або 7 ланок

У разі, коли композиції згідно з винаходом наносять у формі крапель на місця, через які можуть проходити комахи, головним чином мурашки, особливо на місця, що являють собою абсорбуючу підкладку, композиціям згідно з винаходом надають особливу перевагу завдяки їх уповільненому розтіканню

Зокрема, висота краплі вищезгаданих композицій над пласкою поверхнею, на яку її нанесено,

при кімнатній температурі залишається, як правило, більшою за 1мм, краще - більше 3мм через період часу більше 1 дня, краще - більше 2 днів

Крім того, ці композиції мають покращену збережуваність у тому випадку, коли їх комерційна упаковка часто відкривається і закривається споживачем

Композиції згідно з винаходом є відносно в'язкими і, незважаючи на це, активна речовина завдяки своїй природі є рівномірно розподіленою у сполуці

Сполука формули (1) може бути отримана одним зі способів, описаних у міжнародних заявках на патенти 87/3781, 93/6089, 94/21606, європейській заявці на патент 295117, або іншим традиційним у галузі хімічного синтезу способом. У даному тексті ця сполука позначається також терміном "активна речовина"

Із згущувачів можна використовувати, зокрема, гетерополісахарид, сіп'я поліакрилату, наприклад, амонієву соль, сополімер винілпропілону та вінілацетату, полігліколь, такий, як поліетиленгліколь, крохмаль або гумарабік

Згідно з оптимальним варіантом, композиція згідно винаходу містить також від 30 до 70%, краще - від 40 до 60% цукрів. Цей варіант композиції є особливо привабливим для мурашок. Цукри вибирають, зокрема, серед моно-, олиго- або поліорганосахаридів, особливо, із сахарози, лактози, фруктози, декстрози, глюкози або ж меліси чи меду. Оптимальний клас сполук формули (1) містить сполуки, у яких R, позначає CN, та/або R_3 позначає галогеналкіл, та/або R_4 позначає NH_2 та/або R_{11} та R_{12} позначають, незалежно один від одного, атом галогену, та/або R_{13} позначає галогеналкіл

Згідно з найкращим варіантом втілення винаходу, сполука формули (1), що використовується у винаході, являє собою 5-аміно-3-ціано-1-[2,6-дихлор-4-(трифторметил)феніл]-4-[(трифторметил)сульфініл]-1H-піразол, який у прикладах позначено терміном "фіпроніл"

Композиції згідно даного винаходу можуть також містити консервант, який запобігає руйнуванню цукру, та/або згущувач, такий, як бензоат натрію, 1,2-бензизотіазолін-3-он, бензойна кислота, пара-гідроксibenзойна кислота та її складні ефіри та солі лужних або лужноземельних металів, наприклад, натрієва сіп'я, 2-фенілфенол та його солі лужних або лужноземельних металів, особливо, натрієва сіп'я

У композиції можуть бути включені й інші додатки, такі, як барвник або атрактант, обраний, зокрема, з духмяних речовин тваринного або рослинного походження, або глютамат натрію

Природу й кількість компонентів у композиціях згідно з винаходом обирають, здебільшого, таким чином, щоб при кімнатній температурі вони мали в'язкість від 30 до 10000сП, краще - від 60 до 1000сП. Скороченням сП позначають одиницю в'язкості, що дорівнює одному сантипуазу, а також одному міліпаскалю за секунду (мПа/с)

Композиції згідно винаходу можуть бути отримані простим змішуванням різних компонентів, краще - з перемішуванням при нагріванні

Швидше й ефективніше суміш може бути отримана приготуванням на першій стадії попере-

дної суміші й розчинення з цією метою активної речовини у пропіленгліколі при кімнатній температурі, у разі необхідності - при перемішуванні, таким чином, щоб отримати розчин з концентрацією, яка у більшості випадків дорівнює 1%. Потім на другій стадії, спочатку при необхідності готують водний розчин цукру і, якщо необхідно, консервант, потім додають згущувач, який солібілізують, якщо це необхідно, при перемішуванні й при нагріванні при температурі, між 20 та 70°C. На третій стадії попередню суміш активної речовини вводять у попередньо приготований водний розчин.

Винахід стосується, крім того, способу боротьби проти комах, який відрізняється тим, що на зону, в якій вони можуть перебувати, наносять ефективну кількість однієї з композицій згідно винаходу. Під ефективною кількістю розуміють кількість композиції, що відповідає дозі сполуки формули (1), необхідній для знищення принаймні 90% комах, проти яких було застосовано вищезгадану композицію протягом часу між 2 та 15 днями, краще - між 2 та 4 днями.

Перевагу надано способу згідно винаходу для боротьби з мурашками.

В даному разі ефективна кількість композиції згідно винаходу відповідає дозі сполуки формули (1), від 5 мг до 5 г на 100 м², краще - від 10 мг до 2 г на 100 м². Зона може бути розташована, наприклад, у громадському або приватному приміщенні, такому, як житлове приміщення.

Для втілення способу згідно винаходу композицію наносять на зону, у якій можуть перебувати комахи, у формі крапель. В цьому разі готова до використання вищезгадана композиція запаковується, як правило, у тюбик, який користувач стискає, щоб одержати необхідні краплі.

Згідно з іншим варіантом способу згідно винаходу композицію поміщають всередину закритої коробки-носія приманки, яка має отвори, пристосовані за розміром для виняткового використання мурашками або, при необхідності, комахами аналогічного розміру. Цей варіант способу згідно винаходу є більш безпечним, оскільки йдеться про активну речовину, яка може становити небезпеку при контактуванні або випадковому потрапленні в шлунок для домашніх тварин або дітей.

Наступні приклади ілюструють винахід, але жодним чином його не обмежують. У цих прикладах використовуюваною сполукою формули (1) є фіпроніл.

Приклад 1

Простим розчиненням при кімнатній температурі готують 100 г 1%-ного розчину фіпронілу у пропіленгліколі, який називають "попередньою сумішшю фіпронілу".

Таким же чином простим змішуванням готують 2%-ну водну дисперсію/розчин гетерополісахариду, що містить також 1% бензоату натрію, яку позначають терміном "попередня суміш згущувача".

Потім готують 1000 г композиції, що містить 0,05% фіпронілу, простим змішуванням таких компонентів, що використовуються у зазначених співвідношеннях

попередня суміш фіпронілу	5%
попередня суміш згущувача	50%

пропіленгліколь	34,9%
блакитний барвник	0,1%
вода	10%

Ця композиція має в'язкість 450 сП.

У чашку Петрі, стискаючи тюбик, що містить композицію, приготовану вищезгаданим способом, наносять одну краплю цієї композиції. Ця крапля має напівсферичну форму з діаметром 6 мм і висотою 4 мм. Через 2 дні висота краплі становить близько 4 мм.

Квадратну посудину зі стороною 30 см поміщають в кімнату при температурі навколишнього середовища. На дно цієї посудини поміщають шар землі товщиною 5 мм і вводять у нього випробуваний тюбик, затемнений на частині його довжини, що містить вату, змочену водою, який має служити схованкою для комах. У цю посудину поміщають також напувалку з підсопідженою водою як джерелом живлення для мурашок.

В цю посудину вводять 100 мурашок (*Lasius niger*) і дають їм акліматизуватись протягом 1 тижня.

Потім вводять чашку Петрі, в яку було внесено 4 краплі композиції, підготовленої вищезгаданим способом, і видаляють напувалку. Краплі були нанесені шляхом стискання тюбика, що містить вищезгадану композицію, і мали форму напівсфери діаметром 6 мм і висотою 4 мм.

Спостерігати за результатами починають через 4 дні. Спостерігають смертність понад 95%.

Приклад 2

Повторюють Приклад 1, використовуючи такі співвідношення компонентів

попередня суміш фіпронілу	10%
попередня суміш згущувача	50%
пропіленгліколь	29,9%
блакитний барвник	0,1%
вода	10%

Ця композиція має в'язкість 400 сП. Отримують ті ж результати.

Приклад 3

Повторюють Приклад 1, готуючи 1000 г композиції, що містить 0,05% фіпронілу, простим змішуванням таких компонентів, що використовуються в зазначених співвідношеннях

попередня суміш фіпронілу	5%
попередня суміш згущувача	7%
пропіленгліколь	5%
сахароза	50%
блакитний барвник	0,1%
вода	32,9%

Ця композиція має в'язкість 300 сП.

У чашку Петрі, стискаючи тюбик, що містить композицію, підготовлену вищезгаданим способом, наносять одну краплю цієї композиції. Ця крапля має, як правило, форму напівсфери з діаметром 1 см і висотою 2 мм. Через 2 дні висота краплі становить близько 4 мм.

Що стосується випробування на мурашках, то повторюють випробування за Прикладом 1. Отримують той же результат.

Приклад 4

Готують 1000 г композиції, що містить 0,05% фіпронілу, діючи як у Прикладі 1. Одну краплю цієї композиції, що має, як правило, форму напівсфери діаметром 6 мм і висотою 4 мм, наносять на гори-

зонтальну плитку, що використовується для покриття терас, яка за зовнішнім виглядом являє собою гранульований пористий матеріал

Через 2 дні висота краплі становить близько 2мм

На дно квадратного посуду Прикладу 1 замість шару землі кладуть плиту того ж розміру, що й посуд, вирізану з того ж матеріалу, що й попередня плита, і діють як у Прикладі 1, поміщуючи 4 краплі композиції безпосередньо на цю плиту

Через 4 дні спостерігають смертність мурашок,

яка також перевищує 95%

Приклад 5

Повторюють Приклад 4, наносячи спочатку краплю композиції на плоский шар землі

Через 2 дні висота краплі становить близько 1мм Потім здійснюють випробування на мурашках, як у Прикладі 1, але наносячи 4 краплі композиції безпосередньо на землю

Через 4 дні спостерігають смертність, яка також перевищує 95%