

(11) Patento numeris: **4643** (51) Int. Cl.⁷ **A01N 25/04**
A01N 25/06

(21) Paraiškos numeris: **99-071**

(22) Paraiškos padavimo data: **1999 06 16**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1999 11 25**

(45) Patento paskelbimo data: **2000 04 25**

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US97/23682**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1997 12 18**

(85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1999 06 16**

(31, 32, 33) Prioritetas: **768547, 1996 12 18, US**

(72) Išradėjas:
John D Hagarty, US

(73) Patento savininkas:
S. C. JOHNSON & SON, INC,
1525 Howe Street, Racine, Wisconsin 53403, US

(74) Patentinis patikėtinis:
Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company,
Rūdninkų g. 18/2-12, 2001 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Mikroemulsinė kompozicija vabzdžių naikinimui

(57) Referatas:

Šiame išradime atskleista insekticidinė mikroemulsija, neturinti įprastinių insekticidiškai aktyvių agentų. Mikroemulsinė forma įgalina sunaikinti vabzdžius alyvos/paviršinio aktyvumo medžiagos derinio dėka.

Šis išradimas susijęs su mikroemulsijomis, naikinančiomis vabzdžius nenaudojant įprastinių insekticidų. Jos ypač tinka naikinti ropojančius
5 vabzdžius su kieta vaškine išorine danga.

Angliavandeniliniai tirpikliai naikina vabzdžius. Deja, daugelis angliavandenilių yra degūs ir dėl to įprastiniai vabzdžių naikinimo agentai kartais pateikiami alyvos/vandens tipo emulsijose; žiūr., pavyzdžiui, JAV patentą Nr. 5 145604. Šiame patente aprašyta medžiaga bei visos jame
10 cituojamos publikacijos čia pateikiami kaip nuorodos.

Tačiau daugelis technikos lygiu žinomų alyvos/vandens emulsijų yra nestabilios. Kad gautų pastovią emulsiją, vartotojas privalo prieš pat naudojimą suplakti konteinerį. Dėl to yra suskurta daug stabilesnių emulsijų, susidedančių iš vandens, angliavandenilio, įprastinio insekticido ir vieno ar kelių emulsiklių;
15 žiūr., pavyzdžiui JAV patentą Nr. 5 037 653. Šiame išradime "mikroemulsija" vadinama skaidri, stabili alyvos ir vandens dispersija, kai disperguota fazė susideda daugiausia iš dalelių, kurių skersmuo yra nuo 10 iki 100 milimikronų.

Tačiau, kadangi tokie technikos lygiu žinomi insekticidai turi savo sudėtyje įprastinių insekticidiškai aktyvių medžiagų, jų vartojimas turi būti
20 griežtai kontroliuojamas, jie yra santykinai brangūs, jų vartojimas apribotas (pavyzdžiui, ne per arti prie maisto), ir kartais jie traktuojami kaip nepageidautini aplinkos apsaugos požiūriu.

Bandyta naudoti paviršinio aktyvumo medžiagų tirpalus tiesiogiai ant vabzdžių, kaip natūralesnį insekticidų panaudojimą; žiūr., pavyzdžiui JAV
25 patentą Nr. 5 489 433. Tačiau šis būdas nėra labai efektyvus vabzdžių su kieta danga, tokių kaip tarakonai, atžvilgiu.

Tokiu būdu, egzistuoja geresnių, aplinkosaugos požiūriu saugių vabzdžių naikinimo kompozicijų poreikis.

Vienas išradimo aspektų yra mikroemulsija. Bendras angliavandenilio kiekis mikroemulsijoje yra nuo 20 iki 60 masės %. Jei vartojama angliavandenilinė disperguojanti medžiaga, ji sudaro angliavandenilinio tirpiklio dalį, ir pastarojo kiekis, neskaitant disperguojančio agento, yra nuo 15 iki 35 masės % nuo visos mikroemulsijos masės. Geriausia, jei mikroemulsija sugeba "partrenkti" mažiausiai 80 % juodųjų tarakonų per vieną minutę ar greičiau standartinio tyrimo sąlygomis, aprašytomis žemiau.

- 10 Paviršinio aktyvumo medžiagos mikroemulsijoje yra nuo 1 iki 20 masės %, ir mažiausiai 10 mikroemulsijos masės % yra vanduo (geriausia, virš 30 %). Svarbiausia, mikroemulsijoje iš esmės nėra įprastinių insekticidiškai aktyvių medžiagų, kaip ta sąvoka apibrėžta žemiau.

- 15 Teikiama pirmenybė aukščiau aprašytos mikroemulsijos aerosolinei formai. Teikiama pirmenybė, kad 5 ar daugiau (pavyzdžiui, 10-25) mikroemulsijos masės % būtų angliavandenilnis disperguojantis agentas, disperguotas mikroemulsijoje.

- Šiuo tikslu gali būti vartojama daug įvairių dujinių angliavandenilių. Paprastai, veikiant aerosolio balionėlyje esančiam slėgiui, jie suskystėja ir tampa angliavandenilinio tirpiklio dalimi. Pavyzdžiui, disperguojantis agentas gali būti dimetileteris, difluoretanas, propanas, butanas, izobutanas ir jų mišiniai. Ypač teikiama pirmenybė disperguojančiam agentui B-70 iš Philips Petroleum, kuris yra propano/n-butano/izobutano mišinys santykiu 55/27/18 molinių %. Kitas toks yra A-70 iš Philips Petroleum, 45/55 molinių % propano/izobutano mišinys. Šiame išradime vartojamas terminas "angliavandenilis" reiškia junginį, sudarytą tik iš anglies ir vandenilio.

- Be disperguojančių agentų, gali būti vartojama daug įvairių kitų angliavandenilinių tirpiklių. Teikiama pirmenybė tokiems nedisperguojantiems angliavandeniliams, kurie turi nuo 6 iki 20 anglies atomų. Jų pavyzdžiai apima heksaną, benzeną, tolueną, ksileną, vaitspiritą, alyvą, d-limoneną, sunkųjį

aromatinį benziną, žibalą, parafinus bei kitus alkanus ir alkenus. Ypač teikiama pirmenybė angliavandeniliams EXXSOL iš Exxon/Esso bendrovės. Tai yra tipiški angliavandenilių, turinčių mažiau nei 20 C atomų, mišiniai. Ypač teikiama pirmenybė EXXSOL D-95 ir EXXSOL D-60.

- 5 Paviršinio aktyvumo medžiagos gali būti katijoninės, anijoninės, amfoterinės ir nejoninės. Tačiau mes teikiame pirmenybę anijoninės ir nejoninės paviršinio aktyvumo medžiagų mišiniui; žiūr. EP 677579.

- Ypač teikiama pirmenybė izopropilamino sulfonato (Calimulse PRS; Pilot Chemical) ir tristirilfenolio, tokio kaip tristirilfenolio etoksilatas (Soprophor BSU; Rhone Poulenc) lygių dalių mišiniui. Kitos tinkamos nejoninės paviršinio aktyvumo medžiagos yra Soprophor 4D 384 ir FL, bei polietoksilatų dariniai iš pirminių ir antrinių alkoholių, turinčių nuo 8 iki 24 anglies atomų alkoholio alkilo grandinėje. Be to, visas etileno oksidas arba jo dalis gali būti pakeista propileno oksidu.

- 15 Dar kiti tinkami nejoniniai detergentai yra polioksialkilenalkilfenoliai; aukštesniųjų organinių rūgščių polialkileno esteriai, turintys 8 ar daugiau anglies atomų rūgšties hidrofobinėje dalyje ir 10 ar daugiau molių etileno oksido, kaip hidrofilinės grupės; polialkilenalkilaminai, kurių hidrofobinės grupės yra iš pirminių, antrinių ar tretinių aminų ir kuriuose etileno oksido kiekis yra pakankamai didelis, kad užtikrintų tiek tirpumą vandenyje, tiek nejonines charakteristikas, paprastai gaunamas iš riebalų rūgščių su 8 arba daugiau anglies atomų; polialkilenalkilamidai, kurių hidrofobinės grupės yra iš riebalų rūgščių amido arba esterio; riebalų rūgščių glikolių esteriai, polialkilenoksido blok-kopolimerai, ir panašiai.

- 25 Tinkamų anijoninių paviršinio aktyvumo medžiagų pavyzdžiai yra alkilarilsulfonatai, turintys nuo 6 iki 20 anglies atomų alkilo grupėje; C_{10} - C_{12} riebalų rūgščių muilai; C_{10} - C_{12} sulfatai; C_{10} - C_{12} alkilsulfonatai, įskaitant aukštesniųjų alkilų bei parafinų sulfonrūgščių šarminių metalų druskas; šarminių metalų dialkilsulfosukcinatai, etoksilintų alkoholių sulfatai, fosfatų

esteriai, tauratai ir panašiai. Kitas paviršinio aktyvumo medžiagas žiūr. JAV patente Nr. 5 037 653.

Šioje paraiškoje vartojamas terminas "įprastinis insekticidiškai aktyvus agentas" reiškia insekticidiškai aktyvų sintetinį piretroidą (pavyzdžiui, cipermetriną, ciflutriną, liambda-cihalotriną, aletrinę forte, fenantrinę, d-fenantrinę, tetrametrinę, rezmetriną, esbiotriną, aletrinę, permetriną, d-trans aletrinę ir kadetrinę), natūralų piretrumą (pavyzdžiui, piretrinus), organinius fosfatus (pavyzdžiui, chlorpirifosą), karbamatus (pavyzdžiui, Baygon) ir chlorintus angliavandenilius (pavyzdžiui, metoksichlor darinius) ir heterociklus (pavyzdžiui, fenilpirolus).

Kad gautume priimtinas gaminio charakteristikas su santykinai mažu emulsiklio kiekiu, gali būti naudojami alkoholiai kaip ko-tirpikliai. Geriausia, kai pridama pirminių organinių alkoholių mišinys. Tai gali būti pirminiai alifatiniai alkoholiai, turintys nuo 3 iki 12 anglies atomų (pavyzdžiui, 1-oktanolis (Alfol 8), 1-heksanolis, 1-pentanolis arba 1-butanolis). Dar gali būti nearomatinių eterių alkoholiai, turintys mažiau nei 20 anglies atomų (pavyzdžiui, dietilenglikolio monoheksilo eteris (heksilkarbitolis), dietilenglikolio monobutilo eteris arba propilenglikoliomonobutilo eteris). Taip pat gali būti pridėta kai kurių glikolių, tokių kaip heksilenglikolio, trietilenglikolio arba 1,4-butandiolio.

Mikroemulsija gali būti purškiama iš aerozolio balionėlio, kai ji yra veikiamą slėgio ir turi savo sudėtyje dujinio disperguojančio agento. Alternatyviai, gali būti panaudotas pulverizatorius (be disperguojančio agento). Purškiama srovė, geriausia, nukreipiama tiesiai į ropojantį vabzdį. Kadangi purškiama mikroemulsija, ji yra labai stabili. Tokiu būdu, pakanka, kad aerozolis būtų suplaktas gamykloje, ir vartotojui nebereikės purtyti balionėlio prieš vartojimą.

Angliavandenilis padeda emulsikliui prasiskverbti per vabzdžio išorinį apvalkalą. Tada emulsiklis gali efektyviau parblokti ir užmušti vabzdį. Dalelių, sudarančių mikroemulsiją, dydis labai svarbus padedant prasiskverbti per vabzdžio apvalkalą.

Kadangi mikroemulsijoje yra didelis kiekis angliavandenilio, ji pasižymi puikiomis naikinančiomis savybėmis. Be to, nežiūrint didelio angliavandenilių kiekio joje, degumas yra priimtina žemas.

5 Teikiama pirmenybė dejonizuotam vandeniui (pavyzdžiui, 20-50 masės %). Taip pat gali būti naudojami kiti standartiniai priedai, tokie kaip korozijos inhibitoriai ir kvapiosios medžiagos.

Geriausia, kad mikroemulsijos pH yra nuo 6 iki 8. Pernelyg žemas pH gali sukelti koroziją bei nepalankiai paveikti paviršius, ant kurių mikroemulsija purškiama.. Pernelyg aukštas pH gali nepalankiai paveikti paviršius, ant kurių
10 purškiama, arba sukelti nepatogumų vartotojui.

Vabzdžiai, kuriuos mikroemulsija naikina, apima tarakonus (pavyzdžiui, juoduosius, ruduosius tarakonus), skruzdės, žvyninukus bei kitus ropojančius vabzdžius.

Šio išradimo tikslas yra pateikti insekticidą:

- 15 a) kuris neturi įprastinės insekticidiškai aktyvios medžiagos;
b) kurio vartotojui nereikia suplakti prieš vartojimą;
c) kuris veikia prieš ropojančius vabzdžius, tokius kaip tarakonai;
d) kuris yra santykinai pigus;
e) kurį tinka naudoti aerozolio formoje;
20 f) kurį galima naudoti netgi netoli maisto.

Šie ir dar kiti šio išradimo tikslai bei privalumai (pavyzdžiui, tokių mikroemulsijų panaudojimo būdai) bus akivaizdūs iš toliau pateikto aprašymo. Aprašyme pateikiami tik tie įgyvendinimo būdai, kuriems teikiama pirmenybė. Tokiu būdu, kad būtų aiški visa išradimo apimtis, reikia žiūrėti apibrėžtį.

25

30

Smulkus išradimo aprašymas

Eksperimentiniai preparatai

Ingredientas (pagal masę)	Mikroemulsija A	Mikroemulsija B	Mikroemulsija C
Angliavandenilinis tirpiklis	25 % Exxsol D-95	25 % Exxsol D-95	25 % Exxsol D-95
Anijoninė paviršinio aktyvumo medžiaga	2 % Calimulse PRS	-----	2 % Calimulse PRS
Katijoninė paviršinio aktyvumo medžiaga	----	3 % Variquat K-300	----
Nejoninė paviršinio aktyvumo medžiaga	2 % Soprophor BSU	2 % Soprophor BSU	2 % Soprophor BSU
Ko-tirpiklis	8% heksilkarbitolio	8% heksilkarbitolio	8% heksilkarbitolio
Ko-tirpiklis	1,4 % 1-oktanolio	1,2 % 1-oktanolio	1% 1-oktanolio
Dispergatorius	18 % B-70	----	18 % B-70
Dejonizuotas vanduo	43,20 %	60,8 %	43,55 %
Kvapioji medžiaga	0,15 %	----	0,15 %
Korozijos inhibitorius	0,25 % Elfugin AKT	----	0,25 % Elfugin AKT

5

Standartinis tyrimas su ropojančiais vabzdžiais

Kad ištirtume preparatų A-C efektyvumą (A ir B yra šio išradimo preparatai, C yra makroemulsija), mes atlikome parbloškimo tiesiogine srove testą. Vienoje eksperimentų serijoje (Standartinis tyrimas) septynių savačių amžiaus suaugę juodųjų tarakonų patinėliai patalpinti į švarų riebaluotą Lucite žiedą (5 cm aukščio ir 10 cm skersmens) su aliumininiu sietu (6x7 mešų/cm),

10

pritvirtintu prie žiedo dugno. Tarakonų tyrimo konteineriai, kiekvienas su dešimt tarakonų, patalpinti į vandens purškimo bokštą, ir į juos iš daugiau nei 46 cm atstumo buvo nukreipta srovė 0,5 sekundės. Standartiniame tyrime sunaudojama 1,5 g insekticido. Kaip paminėta toliau, mes išbandėme ir kitus

5 kiekius.

Iš karto paveikus tiesiogine srove, tarakonai perkeliama į stiklinį indą tolesniam stebėjimui. Laikoma, kad tarakonas parbloškėtas, jei jis apsiverčia ant nugaros, nepriklausomai nuo to, ar judina kojas bei ūsus. Paprastai, jei tarakonas apvirsta ant nugaros, jis daugiau neatsigauna.

10

Parbloškimo atvejų %, priklausomai nuo laiko (s)

Pavyzdys		15 s	30 s	45 s	60 s	75 s	90 s	105 s	120 s
C	2,04	68	63	66	72	79	83	89	92
A	1,46	65	82	89	95	99	100	100	100
Kontrolė	N/A	Neveikta							0

Panašūs tyrimai atlikti su kitomis kompozicijomis. Suprantama, kad

15 aukščiau pateiktas aprašymas susijęs tik su keliomis išradimo formomis, kurioms teikiama pirmenybė. Galimos ir kitos išradimo formos. Pavyzdžiui, savo mikroemulsijose mes naudojome kitus angliavandenilius, tokius kaip d-limonenas.

20

Pramoninis pritaikymas

Šis išradimas pateikia aplinkos požiūriu saugius insekticidus. Jie ypač tiktų virtuvėje arba kambariniams augalams.

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Insekticidinė mikroemulsija, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad susideda iš:
5 angliavandenilinio tirpiklio, kurio yra nuo 20 iki 60 mikroemulsijos masės %;
paviršinio aktyvumo medžiagos, kurios yra nuo 1 iki 20 % mikroemulsijos masės; ir
mažiausiai 10 masės % vandens;
10 kurioje nėra įprastinio insekticidiškai aktyvaus agento.
2. Mikroemulsija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad insekticidas par vieną mintę ar mažiau standartinio tyrimo sąlygomis parbloškia
15 mažiausiai 80 % juodųjų tarakonų.
3. Mikroemulsija pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra mažiau nei 6 % paviršinio aktyvumo medžiagos.
4. . Mikroemulsija pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad
20 mažiausiai 10 % jos masės sudaro angliavandenilinė disperguojanti medžiaga, ir mažiau nei 35 % jos masės, neskaitant disperguojančios medžiagos, sudaro angliavandenilio tirpiklis.
5. Mikroemulsija pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad
25 disperguojanti medžiaga yra parinkta iš grupės, susidedančios iš dimetileterio, difluoretano, propano, butano ir jų mišinių.
6. Mikroemulsija pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad paviršinio aktyvumo medžiaga susideda iš anijoninės ir nejoninės paviršinio
30 aktyvumo medžiagų.

7. Mikroemulsija pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad dar turi ko-tirpiklį, kuris yra organinis alkoholis.

8. Mikroemulsija pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad organinis alkoholis susideda iš pirminio alkoholio, turinčio nuo 3 iki 12 anglies atomų, ir eterio alkoholio, turinčio mažiau nei 20 anglies atomų.

9. Mikroemulsija pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad pirminis alkoholis yra 1-oktanolis, ir eterio alkoholis yra dietilenglikolio monoheksilo eteris.

10. Ropojančių vabzdžių parbloškimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima efektyvaus mikroemulsijos pagal 1 punktą kiekio užnešimą ant ropojančio vabzdžio išorinio paviršiaus ir, tokiu būdu, jo apvertimą ant nugaros.

11. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vabzdys yra parinktas iš grupės, susidedančios iš tarakonų, skruzdžių, auslindų ir žvyninukų.

20

25

30