



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 359 563**

⑤1 Int. Cl.:
A01N 53/06 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **04000377 .4**

⑨6 Fecha de presentación : **09.01.2004**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1552747**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

⑤4 Título: **Composición insecticida.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2011

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2011

⑦3 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

⑦2 Inventor/es: **Kazunori, Tsushima**

⑦4 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición insecticida.

5 Campo de la invención

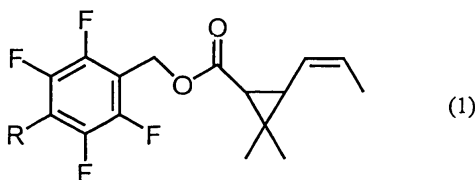
La presente invención se refiere a una composición insecticida, especialmente a una composición insecticida apropiada para controlar los insectos que son perjudiciales para el tejido, o para proteger el tejido de los insectos.

10 Antecedentes de la técnica

Hasta ahora, los compuestos insecticidas sólidos tales como el p-diclorobenceno, naftaleno, alcanfor, y similares, se han utilizado como protectores del tejido. Como estos compuestos tienden a la sublimación, es posible identificar fácilmente el fin del protector del tejido por la desaparición de los compuestos. Sin embargo, los compuestos presentan un olor específico y el olor desagradable se adhiere a menudo a los tejidos protegidos tales como vestidos, o poseen un efecto insuficiente para controlar los insectos que son perjudiciales para los tejidos. Por otra parte, la empenetrina se ha desarrollado como un protector inodoro de los tejidos, pero es difícil identificar su fin como protector del tejido, ya que la empenetrina es un líquido incoloro.

20 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición insecticida que comprende un compuesto éster dado por la fórmula (1):



[en la que R representa un grupo metilo o metoximetilo]

y 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano como principio activo, en la que la proporción ponderal del compuesto éster al 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano es de 1:4.000 a 1:4.

Exposición de la invención

En la presente invención, la proporción ponderal del compuesto éster dado por la fórmula (1) al 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano en la composición insecticida es de 1:4.000 a 1:4, preferentemente de 1:2.500 a 1:100 en peso. Dicho compuesto éster dado por la fórmula (1) es 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencil 3-(1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencil 3-(1-propenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato o una mezcla del mismo, pudiendo ser cualquier estereoisómero o mezcla que posea actividad insecticida. Dichos estereoisómeros incluyen isómeros ópticos que se basan en el átomo de carbono asimétrico, y en isómeros geométricos, que se basan en el anillo de ciclopropano y en el doble enlace carbono-carbono.

El compuesto éster que se da en la fórmula (1) es conocido en la patente US nº 6.225.495 y se produce según la descripción, y el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano es también un compuesto conocido y que está en el mercado.

La presente composición insecticida es apropiada para controlar los insectos que son perjudiciales para los tejidos y se utiliza para proteger a éstos de ellos.

Cuando la presente composición insecticida se utiliza para la protección de los tejidos, es preferentemente una composición formada esencialmente por el compuesto éster dado por la fórmula (1) y por el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano. Sin embargo, puede contener además un componente que puede vaporizarse a temperatura ambiente tal como un compuesto que puede sublimarse (por ejemplo, p-diclorobenceno, naftaleno, alcanfor) y un componente fungicida (por ejemplo, 4-hidroxi-6-metil-3-(4-metilpentanoil)-2-pirona, 3-metil-4-isopropilfenol, timol, carvacrol, 4-cloro-3,5-dimetilfenol, 4-cloro-3-metilfenol, hinoquitol). La presente composición insecticida puede prepararse mezclando el compuesto éster que se da en la fórmula (1), el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano y opcionalmente los otros componentes, fundiéndolos a aproximadamente 70-200°C, y dejando que la mezcla se enfríe por debajo de 40°C en un recipiente, cortando o conformando, opcionalmente, dicha mezcla. La presente composición insecticida puede prepararse asimismo mezclando el compuesto éster, el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano y opcionalmente, los otros componentes, y sometiéndolos a presión en un dispositivo para la preparación de comprimidos. Además, la presente composición insecticida puede prepararse vertiendo gota a gota el compuesto éster o su solución en un comprimido de 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano. Además, la presente composición puede prepararse disolviendo el

compuesto éster, 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano y opcionalmente los otros componentes, en un disolvente, e impregnando un transportador sólido con la solución y secándolo.

La composición insecticida se mantiene habitualmente en una envoltura precintada tal como aluminio laminado y similares, desgarrándose la envuelta y obteniéndose la composición insecticida para utilizarla en el control de los insectos que son perjudiciales para los tejidos.

La composición insecticida puede utilizarse de varias formas: habitualmente, se dispone en la proximidad del tejido y, por ejemplo, puede situarse directamente en un cajón, o puede empaquetarse en un contenedor apropiado, y colgarlo en un armario. La cantidad del compuesto éster dado por la fórmula (1) que se utiliza para controlar los insectos o para proteger los tejidos, está habitualmente entre 0,1 y 50.000 mg, preferentemente entre 1 y 500 mg por 1 m³ de espacio. Por ejemplo, entre 10 y 2.000 mg del compuesto éster dado por la fórmula (1), son suficientes para producir un efecto de control de los insectos durante 6 meses en un armario de 0,5 m³. Además, de 4 a 400 mg del compuesto éster dado por la fórmula (1), son suficientes para producir un efecto en el control de los insectos durante 6 meses en un cajón de 0,05 m³.

Los ejemplos de tejidos para ser protegidos por la composición insecticida de la presente invención, incluyen vestidos, ropa interior, tejidos, medias y guantes. Los ejemplos de material textil incluyen fibras animales tales como seda, lana, cachemira, y lana de Angora; fibras vegetales, tales como algodón y cáñamo; fibras regeneradas tales como rayón; fibras semisintéticas como fibras de acetato y fibras de triacetato; y fibras sintéticas como nailon, fibras acrílicas y fibras de poliéster.

Los ejemplos de insectos dañinos incluyen *Attagenus unicolor japonicus*, (escarabajo negro de las alfombras), *Authrenus verbasci* (escarabajo variado de las alfombras), *Dermestes maculates* (escarabajo escondido), *Gibbium aequinoctiale*, *Tinea translucens* (polilla de la ropa de vestidos) y *Tineola bisselliella* (polilla de los tejidos).

La presente composición insecticida posee un efecto sinérgico para el control de los insectos. Además, es fácil identificar el final de la composición insecticida, pues su desaparición se observa fácilmente con respecto a la composición insecticida que está presente, formada por el compuesto éster dado en la fórmula (1) y el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano.

Aunque la composición insecticida de la presente invención es apropiada para controlar los insectos que son perjudiciales para los tejidos o para proteger a éstos de los insectos, también puede aplicarse para controlar otros insectos tales como mosquitos, mariposas, cucarachas y así sucesivamente; en este caso, el compuesto éster dado por la fórmula (1) y el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano, puede formularse conjuntamente con un transportador aceptable, en varias formulaciones. La dosis de la presente composición insecticida es generalmente la misma que antes, especialmente de entre 0,1 a 50.000 mg por 1 m³ de espacio en la cuantía del compuesto éster dado por la fórmula (1). Por ejemplo, una composición insecticida formada por el compuesto éster dado por la fórmula (1) y el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano, se dispone o cuelga en la habitación en una proporción de 0,1 a 50.000 mg del compuesto éster por 1 m³, para controlar los mosquitos y las moscas.

Ejemplos

La presente invención se explica con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes:

Ejemplo de formulación 1

Una mezcla de 10 mg de 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilbencil (1R)-trans-3-(1-propenil(Z/E=8/1))-2,2-dimetil ciclo propanocarboxilato (al que, en adelante, se hace referencia como compuesto A), y 2.000 mg de 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano (al que en adelante, se hace referencia como compuesto B) se agitó bien y se sometió a presión con un dispositivo para comprimidos, para dar lugar a una composición columnar (de 3 cm de diámetro y 3 mm de grosor) de la presente invención (composición 1).

Ejemplo de formulación 2

Una mezcla de 10 mg del compuesto A y de 4.000 mg del compuesto B se agitó bien y se sometió a presión con un dispositivo para comprimidos, para dar lugar a una composición columnar (3 cm de diámetro y 6 mm de grosor) de la presente invención (composición 2).

Ejemplo de formulación 3

Una solución de acetona de 100 µl que contenía 50 µg del compuesto A y 100 mg del compuesto B, se vertió gota a gota en un papel de filtro de 2 cm X 2 cm y se secó para dar lugar a una composición de la presente invención (composición 3).

Ejemplo de formulación 4

Se dispusieron (1 mg) del compuesto A y 2.000 mg del compuesto B en un volumen de vial de 30 ml y se fundieron con agitación mediante calentamiento con un dispositivo térmico, dejándolos entonces enfriarse a temperatura ambiente durante una hora, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 4).

Ejemplo de formulación 5

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 5 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 5).

Ejemplo de formulación 6

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 10 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 6).

Ejemplo de formulación 7

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 20 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 7).

Ejemplo de formulación 8

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 50 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 8).

Ejemplo de formulación 9

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 100 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 9).

Ejemplo de formulación 10

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 200 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 10).

Ejemplo de formulación 11

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 300 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 11).

Ejemplo de formulación 12

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo de formulación 4, excepto porque en lugar de 1 mg del compuesto A, se utilizaron 400 mg de éste, para dar lugar a la composición de la presente invención (composición 12).

Ejemplos de formulación 13-21

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en los ejemplos de formulación 4-12, excepto porque se utilizó el 2,3,5,6-tetrafluoro-4-metoximetilbencil (1R)-trans-3-(1-propenil (Z/E) = 8/1))-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato en lugar del compuesto A, para dar lugar a las composiciones de la presente invención (Composiciones 13-21).

Ejemplo de formulación de referencia 1

Se dispusieron cien miligramos (100 mg) de empentrina y 2.000 mg del compuesto B en un volumen de vial de 30 ml y se fundieron mediante agitación bajo calentamiento con un dispositivo térmico, dejando entonces enfriar a temperatura ambiente durante una hora para dar lugar a una composición de referencia (composición de referencia 1).

Ejemplo de formulación de referencia 2

Se dispusieron cincuenta miligramos (50 mg) de empenrina y 2.000 mg de p-diclorobenceno en un volumen de vial de 30 ml y se fundieron mediante agitación bajo calentamiento con un dispositivo térmico, dejando entonces enfriar a temperatura ambiente durante una hora para dar lugar a una composición de referencia (composición de referencia 2).

Ejemplo de formulación de referencia 3

Una solución de acetona de 100 µl que contenía 50 µg del compuesto A, se vertió gota a gota en un papel de filtro de 2 cm X 2 cm y se secó para dar lugar a una composición de la presente invención (composición de referencia 3).

Ejemplo de formulación de referencia 4

Una solución de acetona de 100 µl que contenía 100 mg del compuesto B, se vertió gota a gota en un papel de filtro de 2 cm X 2 cm y se secó para dar lugar a una composición de la presente invención (composición de referencia 4).

Ejemplo de ensayo 1

Se dispusieron 2 mg aproximadamente de cada una de las composiciones de referencia 1 y 2, y de la composición 9, sobre un papel de filtro, permaneciendo a temperatura ambiente durante una hora, observándose entonces el estado de cada una de ellas. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Composiciones	Estado
Composición 9	G
Composición de referencia 1	B
Composición de referencia 2	B

G significa un estado de buena cristalización.

B significa un estado en el que los cristales están fundidos.

Ejemplo de ensayo 2

Se dispusieron 10 larvas de tamaño mediano de la polilla de los tejidos (*Tineola bisselliella*) y un trozo de (2 cm X 2 cm) de paño de muselina lanuda, en el fondo de un contenedor de plástico (de 10 cm de diámetro en el fondo, de 12,5 cm de diámetro en la abertura superior, de 9,5 cm de altura, y de 950 cm³ de volumen), cubriéndose la abertura del contenedor con una red de nailon de 32 mesh. La Composición 1 se dispuso sobre la red de malla de nailon, cubriéndose el contenedor con una tapa y precintándose. Después de permitir una permanencia a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 7 días, se extrajo la tapa y se calculó el porcentaje de larvas moribundas. Se observó a continuación el grado de afectación del paño de muselina lanuda, debido a la actividad de las larvas. El estándar de este grado de afectación se computó de la forma siguiente:

- +++ Notablemente dañado
- ++ Gravemente dañado
- + Dañado
- ± Ligeramente dañado
- No dañado

Además, se llevó a cabo un ensayo igual que el anteriormente, con la excepción de que se utilizó la composición 2 en vez de la composición 1.

Los resultados se proporcionan en la tabla 2.

Tabla 2

Composiciones ensayadas	Porcentaje de moribundas (%)	Daño
Composición 1	100	-
Composición 2	100	-
Sin tratamiento	0	+++

Ejemplo de ensayo 3

Se dispusieron 10 larvas de tamaño mediano de la polilla de los tejidos (*Tineola bisselliella*) y un trozo (de 2 cm X 2 cm) de paño de muselina lanuda, en el fondo de un recipiente de plástico (de 10 cm de diámetro en el fondo, de 12,5 cm de diámetro en la abertura superior, de 9,5 cm de altura, y de 950 cm³ de volumen), cubriéndose la abertura del recipiente con una red de nailon de 32 mesh. La Composición 3 se dispuso sobre la red la malla de nailon, cubriéndose el contenedor con una tapa y precintándose. Después de permitir una permanencia a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 7 días, se extrajo la tapa y se calculó el porcentaje de larvas moribundas. Se observó a continuación el grado de afectación del paño de muselina lanuda, debido a la actividad de las larvas. El estándar de este grado de afectación se computó de la forma siguiente:

- +++ Notablemente dañado
- ++ Gravemente dañado
- + Dañado
- ± Ligeramente dañado
- No dañado

Además, se llevó a cabo a continuación un ensayo igual que el realizado, utilizando la composición de referencia 3 y 4, en vez de la composición 1.

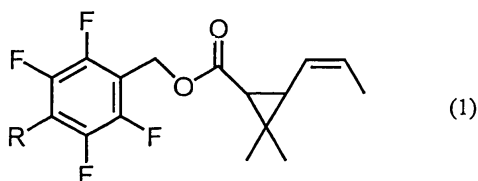
Los resultados se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Composiciones ensayadas	Porcentaje moribundas (%)	Daño
Composición 3	100	-
Composición de referencia 3	55	±
Composición de referencia 4	0	+++

REIVINDICACIONES

1. Composición insecticida que comprende un compuesto éster dado por la fórmula (1):



[en la que R representa un grupo metilo o metoximetilo]

y 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano como principio activo, en la que la proporción ponderal del compuesto éster con respecto al 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano es de 1:4.000 a 1:4.

2. Composición insecticida según la reivindicación 1, en la que la proporción ponderal del compuesto éster con respecto al 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano en la composición insecticida es de 1:2.500 a 1:100 en peso.

3. Composición insecticida según la reivindicación 1, en la que R del compuesto éster es un grupo metilo.

4. Composición insecticida según la reivindicación 1, en la que R del compuesto éster es un grupo metoximetilo.

5. Composición insecticida según la reivindicación 1, en la que la composición está constituida esencialmente por el compuesto éster y el 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano.

6. Procedimiento para el control de los insectos, que comprende la aplicación a los insectos de la composición insecticida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que los insectos son los que son perjudiciales para el tejido.

8. Procedimiento para proteger el tejido, que comprende la disposición en la proximidad del tejido de la composición insecticida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.