

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 932**

51 Int. Cl.:

C07C 69/74 (2006.01)

A01N 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2008** **E 08865652 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013** **EP 2234956**

54 Título: **Ciclopropanocarboxilato y composición que lo contiene para el control de plagas y su procedimiento de producción**

30 Prioridad:

21.12.2007 JP 2007329898

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.04.2013

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

MORI, TATSUYA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 400 932 T3

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

Ciclopropanocarboxilato y composición que lo contiene para el control de plagas y su procedimiento de producción

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un determinado ciclopropanocarboxilato y a una composición para el control de plagas que contiene el mismo.

10 **Antecedentes de la técnica**

Hasta ahora, varios compuestos han sido sintetizados para el control de plagas. Por ejemplo, un cierto tipo de derivados ciclopropanocarboxilato se ha descrito en los documentos JP-A 7-17916 y JP-A 2001-302590. Sin embargo, el efecto de control de plagas de los derivados ciclopropanocarboxilato descrito en los documentos JP-A7-17916 y JP-A 2001-302590 no era lo suficientemente alto.

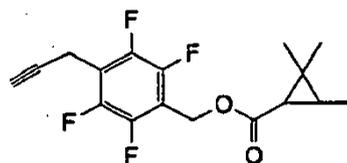
Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un compuesto novedoso que tiene un excelente efecto de control de plagas.

Los presentes inventores han estudiado exhaustivamente y han encontrado que un compuesto éster representado por la fórmula (1) mostrada en lo sucesivo, tiene un excelente efecto de control de plagas. Por lo tanto, la presente invención se ha completado.

Es decir, la presente invención proporciona:

[1] Un ciclopropanocarboxilato representado por la fórmula (1):



(en lo sucesivo, a veces, denominado el presente compuesto);

[2] Una composición para el control de plagas, que comprende el ciclopropanocarboxilato de acuerdo con [1] como un principio activo y

[3] Un método de control de plagas, que comprende aplicar una cantidad eficaz del ciclopropanocarboxilato de acuerdo con [1] a una plaga o a un hábitat de la plaga; excepto que el hábitat de la plaga sea el cuerpo humano o animal.

Dado que el presente compuesto tiene un excelente efecto de control de plagas, es útil como principio activo de una composición para el control de plagas.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

En el presente compuesto existen dos átomos de carbono asimétricos en el anillo de ciclopropano. La presente invención incluye todos los isómeros activos y sus mezclas en proporciones dadas.

Los ejemplos del presente compuesto incluyen los siguientes compuestos:

Un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración absoluta en la posición 1 en el anillo de ciclopropano es la configuración R;

Un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 en el anillo de ciclopropano es la configuración trans;

Un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 en el anillo de ciclopropano es la configuración cis;

Un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración absoluta en la posición 1 en el anillo de ciclopropano es la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración trans y

Un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración absoluta en la posición 1 en el anillo de ciclopropano es la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 del anillo de ciclopropano es la configuración cis;

Cuando el presente compuesto existe como una mezcla de isómeros, los ejemplos de la mezcla de isómeros

incluyen las siguientes mezclas:

- 5 Una mezcla de isómeros que comprende abundancia de un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración absoluta en la posición 1 en el anillo de ciclopropano es la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 en el anillo de ciclopropano es la configuración trans;
- Una mezcla de isómeros que comprende 80% o más de un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración absoluta en la posición 1 en el anillo de ciclopropano es la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 en el anillo de ciclopropano es la configuración trans y
- 10 Una mezcla de isómeros que comprende 90% o más de un compuesto de la fórmula (1), en la que la configuración absoluta en la posición 1 en el anillo de ciclopropano es la configuración R y la configuración relativa de los sustituyentes en la posición 1 y la posición 3 en el anillo de ciclopropano es la configuración trans.

15 En la presente memoria, una proporción indicada en cada mezcla de isómeros significa el contenido de un isómero en la mezcla de isómeros.

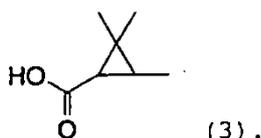
El presente compuesto se puede producir, por ejemplo, mediante los procedimientos de producción como se describe a continuación.

20 Procedimiento de producción 1

Un procedimiento que comprende la reacción de un compuesto alcohol 4-(2-propinil)-2,3,5,6-tetrafluorbenzílico de la fórmula (2):



con ácido carboxílico de la fórmula (3):



La reacción se lleva a cabo habitualmente en presencia de un agente de condensación y una base, o en presencia de un catalizador ácido. La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente.

- 35 Ejemplos del agente de condensación incluyen dicitohexilcarbodiimida y clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida. Ejemplos de la base incluyen bases orgánicas, tales como trietilamina, piridina, N,N-dietilanilina, 4-dimetilaminopiridina y diisopropiletamina. Ejemplos del catalizador ácido incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, tales como el ácido paratoluenosulfónico y ácido metanosulfónico. El disolvente a utilizar puede ser un disolvente inerte en la reacción y ejemplos del mismo incluyen hidrocarburos, tales como tolueno y hexano; éteres, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano; hidrocarburos halogenados, tales como cloroformo, diclorometano y 1,2-dicloroetano y mezclas de los mismos.

El tiempo de reacción de la reacción es normalmente desde un instante hasta 72 horas y la temperatura de reacción está normalmente en el intervalo desde -20° C hasta 100°C.

- 45 La cantidad del compuesto alcohol de la fórmula (2) para ser utilizado en la reacción es teóricamente 1 mol por 1 mol del ácido carboxílico de la fórmula (3) y, sin embargo, se puede seleccionar apropiadamente en el intervalo de 0,5 a 1,5 moles por 1 mol del ácido carboxílico de la fórmula (3).

- 50 Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de condensación y una base, la cantidad del agente de condensación a utilizar en la reacción es normalmente de 1 mol por 1 mol del ácido carboxílico de la fórmula (3) y, sin embargo, puede ser adecuadamente modificado de acuerdo con las condiciones de reacción. La cantidad de la base a utilizar en la reacción está normalmente en el intervalo desde 0,1 hasta 1 mol por 1 mol del ácido carboxílico de la fórmula (3).

- 55 Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, la cantidad del catalizador ácido a utilizar en la reacción está normalmente en el intervalo desde 0,01 hasta 20 moles por 1 mol del ácido carboxílico de la fórmula (3), y sin embargo, puede ser cambiado apropiadamente de acuerdo con las condiciones de reacción.

Después de la terminación de la reacción, el presente compuesto se puede aislar al someter una mezcla de reacción a operaciones post-tratamiento convencionales, tales como vertido en agua, seguido por extracción con un disolvente orgánico y concentración adicional. Si es necesario, el presente compuesto así aislado se puede purificar sometiendo al mismo a una operación de purificación, tal como cromatografía y destilación.

5

Procedimiento de producción 2

Un procedimiento comprende una reacción del compuesto alcohol de la fórmula (2) con un derivado reactivo (por ejemplo, un haluro de ácido, un anhídrido de ácido, etc.) del ácido carboxílico de la fórmula (3).

10

La reacción se lleva a cabo normalmente en presencia de una base. La reacción se lleva a cabo normalmente en un disolvente.

15

Ejemplos de la base incluyen bases orgánicas, tales como trietilamina, piridina, N,N-dietilamina, 4-dimetilaminopiridina y diisopropiletilamina. El disolvente a utilizar puede ser un disolvente inerte en la reacción y ejemplos de la misma incluyen hidrocarburos, tales como tolueno y hexano; éteres, tales como éter dietílico y tetrahidrofurano; hidrocarburos halogenados, tales como cloroformo, diclorometano y 1,2-dicloroetano y sus mezclas.

20

El tiempo de reacción de la reacción es normalmente desde un instante hasta 72 horas y la temperatura de reacción está normalmente en el intervalo desde -20° C hasta 100°C.

25

La cantidad del compuesto alcohol de la fórmula (2) para ser utilizada en la reacción es teóricamente 1 mol por 1 mol del derivado reactivo del ácido carboxílico de la fórmula (3) y, sin embargo, normalmente, se puede seleccionar apropiadamente en el intervalo desde 0,5 hasta 2,0 mol por 1 mol del derivado reactivo del ácido carboxílico de la fórmula (3). La cantidad de la base a utilizar en la reacción es normalmente de 1 mol por 1 mol del derivado reactivo del ácido carboxílico de la fórmula (3) y, sin embargo, puede ser cambiado apropiadamente de acuerdo con las condiciones de reacción.

30

Después de la terminación de la reacción, el presente compuesto se puede aislar al someter una mezcla de reacción a operaciones post-tratamiento convencionales, tales como vertido en agua, seguido por extracción con un disolvente orgánico y concentración adicional. Si es necesario, el presente compuesto así aislado se puede purificar sometiendo a una operación de purificación, tal como cromatografía y destilación.

35

El compuesto alcohol de la fórmula (2) puede ser un compuesto descrito en el documento JP-A 61-207361, o puede ser producido de acuerdo con un procedimiento descrito en el documento JP-A 61-207361.

40

El ácido carboxílico de la fórmula (3) se puede producir de acuerdo con un procedimiento descrito en, por ejemplo, Agr. Biol. Chem., 37(10), 2241-2244 (1973), Agr. Biol. Chem., 31 (10), 1143-1150 (1967) o en el documento JP-A 2001-302590. Un derivado reactivo del ácido carboxílico representado por la fórmula (3) puede ser producido a partir del ácido carboxílico representado por la fórmula (3) mediante un procedimiento convencional.

45

Dado que el presente compuesto tiene dos átomos de carbono asimétricos en el anillo de ciclopropano, el presente compuesto tiene cuatro isómeros.

Los cuatro isómeros, es decir, un isómero (1R)-trans, un isómero (1S)-trans, un isómero (1R)-cis y un isómero (1S)-cis, pueden producirse a partir de los isómeros respectivos correspondientes del ácido carboxílico representado por la fórmula (3) (o un derivado reactivo del mismo).

50

En la presente memoria, los términos "(1R)" y "(1S)" denotan las posiciones en el anillo de ciclopropano y las configuraciones absolutas. Los términos "trans" y "cis" significan configuraciones relativas de los sustituyentes en la posición 1 y en la posición 3 en el anillo de ciclopropano.

55

Ejemplos de las plagas sobre las que el presente compuesto ejerce un efecto incluyen artrópodos nocivos, tales como insectos y garrapatas nocivos. Ejemplos específicos de los mismos son los siguientes.

Lepidoptera:

60

Pyralidae, tales como *Chilo suppressalis*, *Cnaphalocrocis medinalis* y *Plodia interpunctella*, Noctuidae, tales como *Spodoptera litura*, *Pseudaletia separate* y *Mamestra brassicae*, Pieridae, tales como *Pieris rapae crucivora*, Tortricidae, tales como *Adoxophyes* spp., Carposinidae, Lyonetiidae, Lymantriidae, Autographa, Agrotis spp., tales como *Agrotis segetum* y *Agrotis ipsilon*, Helicoverpa spp., Heliothis spp., Plutella xylostella, Parnara guttata, Tinea translucens, Tineola bisselliella, etc.

65

Diptera:

5 Culex spp., tales como *Culex pipiens pallens* y *Culex tritaeniorhynchus*, Aedes spp., tales como *Aedes aegypti* y *Aedes albopictus*, Anopheles spp., tales como *Anopheles sinensis*, Chironomidae, Muscidae, tales como *Musca domestica*, *Muscina stabulans* y *Fannia canicularis*, Calliphoridae, Sarcophagidae, Anthomyiidae, tales como *Delia platura* y *Delia antique*, Tephritidae, Agromyzidae, Drosophilidae, Psychodidae, Phoridae, Tabanidae, Simuliidae, Stomoxyidae, Ceratopogonidae, etc.

Blattaria:

10 *Blattella germanica*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Blatta orientalis*, etc.

Hymenoptera:

Formicidae, Vespidae, Bethyidae, Tenthredinidae, tales como *Athalia rosae ruficornis*, etc

15 Siphonaptera:

Ctenocephalides canis, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, etc.

Anoplura:

20 *Pediculus humans*, *Pthirus pubis*, *Pediculus capitis*, *Pediculus corporis*, etc

Isoptera:

25 *Reticulitermes speratus*, *Coptotermes formosanus*, etc

Hemiptera:

30 Delphacidae, tales como *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens* y *Sogatella furcifera*, Deltocephalidae, tales como *Nephotettix virescens* y *Nephotettix cincticeps*, Aphididae, Pentatomidae, Aleyrodidae, Coccoidea, Cimicidae, tales como *Cimex lectularius*, Tingidae, Psyllidae, etc.

Coleoptera:

35 *Attagenus unicolor japonicus*, *Authrenus verbasci*, gusanos de la raíz del maíz, tales como *Diabrotica virgifera* y *Diabrotica undecimpunctata howardi*, Scarabaeidae, tales como *Anomala cuprea* y *Anomala rufocuprea*, Curculionidae, tales como *Sitophilus zeamais*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Anthonomus grandis grandis* y *Callosobruchus chinensis*, Tenebrionidae, tales como *Tenebrio molitor* y *Tribolium castaneum*, Chrysomelidae, tales como *Oulema oryzae*, *Phyllotreta striolata* y *Aulacophora femoralis*, Anobiidae, Epilachna spp., tales como *Epilachna vigintioctopunctata*, Lyctidae, Bostrychidae, Cerambycidae, Paederus fuscipes, etc

40

Thysanoptera:

45 *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*, *Thrips hawaiiensis*, etc.

Orthoptera:

50 Gryllotalpidae, Acrididae, etc

Acarina:

55 Pyroglyphidae, tales como *Dermatophagoides farinae* y *Dermatophagoides pteronyssinus*, ácaros, tales como *Tyrophagus putrescentiae* y *Aleuroglyphus ovatus*, Glycyphagidae, tales como *Glycyphagus privatus*, *Glycyphagus domesticus* y *Glycyphagus destructor*, Cheyletidae, tales como *Cheyletus malaccensis* y *Cheyletus fortis*, Tarsonemidae, Chortoglyphus spp., Oribatei, Tetranychidae, tales como *Tetranychus urticae*, *Tetranychus kanzawai*, *Panonychus citri* y *Panonychus ulmi*, Ixodidae, tales como *Haemaphysalis longicornis*, Dermanyssidae, tales como *Ornithonyssus sylviarum* y *Dermanyssus gallinae*, etc

60 La composición para el control de plagas de la presente invención contiene el presente compuesto como un principio activo.

La composición para el control de plagas de la presente invención puede ser el presente compuesto en sí, o se puede formular en una forma tal como se describe a continuación.

65 Ejemplos de la forma de formulación incluyen una solución oleosa, un concentrado emulsionable, un polvo humectable, una formulación fluida (por ejemplo, una suspensión acuosa o una emulsión acuosa), una microcápsula,

un polvo, un gránulo, un comprimido, un aerosol, una formulación con dióxido de carbono, una formulación para transpiración por calor (por ejemplo, una bobina de insecticida, una estera de insecticida eléctrico o un pesticida para transpiración por calor del tipo núcleo absorbente de líquido), una formulación insecticida mediante dispositivo piezoeléctrico, un fumigante de calor (por ejemplo, un fumigante de autocombustión, un fumigante de tipo reacción química o un fumigante en placa de cerámica porosa), una formulación por transpiración sin calor (por ejemplo, una formulación por transpiración en resina, una formulación por transpiración en papel, una formulación por transpiración en tela no tejida, una formulación por transpiración en tela de punto o un comprimido para sublimación), una formulación para aerosol (por ejemplo, una formulación para nebulización), una formulación por contacto directo (por ejemplo, una formulación por contacto en forma de lámina, una formulación por contacto en forma de cinta o una formulación por contacto en forma de red), una formulación ULV y un cebo de veneno.

Cuando la composición para el control de plagas de la presente invención está en la forma de una formulación, la formulación se puede preparar, por ejemplo, por los métodos siguientes.

- (1) Un método que comprende mezclar el presente compuesto con un vehículo sólido, un vehículo líquido, un vehículo gaseoso o un cebo de veneno, seguido de la adición de un tensioactivo y otros agentes auxiliares para formulación, y si es necesario, el procesamiento posterior.
- (2) Un método que comprende impregnar un material base que no contiene ningún principio activo con el presente compuesto.
- (3) Un método que comprende mezclar el presente compuesto y un material de base, seguido de someter la mezcla a un procesamiento por moldeo posterior.

Cuando la composición para el control de plagas de la presente invención está en la forma de una formulación, la formulación contiene normalmente de 0,001 a 98% en peso del presente compuesto, dependiendo de las formas de formulación.

Los ejemplos del vehículo sólido para la formulación incluyen polvos finos o gránulos de arcillas (por ejemplo, arcilla de caolín, tierra de diatomeas, bentonita, arcilla Fubasami o arcilla blanca ácida), óxido de silicio hidratado sintético, talco, cerámica, otros minerales inorgánicos (por ejemplo, sericita, cuarzo, azufre, carbono activo, carbonato de calcio o sílice hidratada) y fertilizantes químicos (por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio o urea); sustancias que son sólidas a temperatura ambiente (por ejemplo, 2,4,6-triisopropil-1,3,5-trioxano, naftaleno, p-diclorobenceno o alcanfor, adamantino) y fieltro, fibra, tela, tejido de punto, hoja, papel, hilo, espuma, material poroso y multi-filamento que comprende una o más sustancias seleccionadas del grupo que consiste en lana, seda, algodón, cáñamo, celulosa, resinas sintéticas (por ejemplo, resinas de polietileno, tales como polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena lineal y polietileno de alta densidad; copolímeros de etileno-éster vinílico, tales como un copolímero de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-metacrilato, tales como un copolímero de etileno-metacrilato de metilo y un copolímero de etileno-metacrilato de etilo; copolímeros de etileno-acrilato, tales como un copolímero de etileno-acrilato de metilo y un copolímero de etileno-acrilato de etilo; copolímeros de etileno-ácido vinilcarboxílico, tales como un copolímero de etileno-ácido acrílico; copolímeros de etileno-tetraciclododeceno; resinas de polipropileno, tales como un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno-etileno; poli-4-metilpenteno-1, polibuteno-1, polibutadieno, poliestireno; resina de acrilonitrilo-estireno; resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, elastómeros de estireno, tales como un copolímero de bloque estireno-dieno conjugado y un copolímero de bloque estireno hidrogenado-dieno conjugado; resinas de flúor, resinas acrílicas, tales como polimetacrilato de metilo; resinas de poliamida, tales como nylon 6 y nylon 66; resinas de poliéster, tales como tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y tereftalato de dimetileno policiclohexileno o resinas porosas, tales como policarbonato, poliactal, sulfona poliacrilo, poliariolato, poliéster de ácido hidroxibenzoico, polieterimida, carbonato de poliéster, resinas de éter de polifenileno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliuretano, espuma de poliuretano, espuma de polipropileno y espuma de etileno), vidrio, metal y cerámica.

Ejemplos del vehículo líquido incluyen hidrocarburos aromáticos o alifáticos (por ejemplo, xileno, tolueno, alquilnaftaleno, fenilxiletano, queroseno, aceite ligero, hexano, o ciclohexano), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, diclorometano, dicloroetano o tricloroetano), alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, alcohol isopropílico, butanol, hexanol, alcohol bencílico o etilenglicol), éteres (por ejemplo, éter dietílico, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, propilenglicol monometil éter, tetrahidrofurano o dioxano), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo o acetato de butilo), cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona), nitrilos (por ejemplo, acetónitrilo o isobutironitrilo), sulfóxidos (por ejemplo, sulfóxido de dimetilo), amidas de ácido (por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida o N-metilpirrolidona), carbonato de alquilideno (por ejemplo, carbonato de propileno), aceites vegetales (por ejemplo, aceite de soja o aceite de semilla de algodón), aceites de plantas esenciales (por ejemplo, aceite de naranja, aceite de hisopo o aceite de limón) y agua.

Ejemplos de vehículo gaseoso incluyen gas butano, clorofluorocarbono, gas licuado de petróleo (GLP), éter dimetilico y dióxido de carbono.

Ejemplos del agente tensioactivo incluyen sulfato de alquilo, sulfonato de alquilo; sulfonato de alquilarilo, éteres de alquilarilo, éteres polioxi-etilenados de alquilarilo, éteres de polietilenglicol, ésteres de alcoholes polihidroxilados y

derivados de alcoholes de azúcares.

Ejemplos de los otros agentes auxiliares para formulación incluyen un aglutinante, un dispersante y un estabilizante. Específicamente, son, por ejemplo, caseína, gelatina, polisacáridos (por ejemplo, almidón, goma arábiga, derivados de celulosa o ácido algínico), derivados de lignina, bentonita, sacáridos, polímeros hidrosolubles sintéticos (por ejemplo, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona), ácido poliacrílico, BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) y BHA (una mezcla de 2-terc-butil-4-metoxifenol y 3-terc-butil-4 metoxifenol).

Ejemplos de un material de base para la bobina de insecticida incluyen una mezcla de polvo vegetal, tal como harina de madera y polvo de sedimento y un aglutinante, tal como polvo de material de incienso, almidón y gluten.

Ejemplos de un material de base para la estera insecticida eléctrica incluyen una placa obtenida por endurecimiento de un línter de algodón y una placa obtenida mediante endurecimiento de fibrillas de una mezcla de línter de algodón y pulpa.

Ejemplos de un material de base para un fumigante de tipo autocombustión incluyen agentes exotérmicos combustibles, tales como nitrato, nitrito, sal de guanidina, clorato de potasio, nitrocelulosa, etilcelulosa y serrín de madera, estimulantes de la descomposición térmica, tales como sal de metal alcalino, sal de metal alcalinotérreo, dicromato y cromato, portadores de oxígeno tales como nitrato de potasio, agentes comburentes, tales como la melamina y el almidón de harina, extensores, tales como tierra de diatomeas y aglutinantes, tales como pegamento sintético.

Ejemplos de un material de base para el fumigante de tipo reacción química incluyen agentes exotérmicos, tales como el sulfuro de metal alcalino, polisulfuro, hidrosulfuro y óxido de calcio, agentes catalíticos, tales como un material carbonoso, carburo de hierro y arcilla blanca activa, agentes espumantes orgánicos, tales como azodicarbonamida, bencenosulfonilhidrazida, dinitropentametilentetramina, poliestireno y poliuretano y cargas, tales como bandas de fibra natural y fibra sintética.

Ejemplos de un material de base para las formulaciones de resina, tales como formulaciones para transpiración de resina incluyen resinas de polietileno, tales como polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad de cadena lineal y polietileno de alta densidad; copolímeros de etileno-éster vinílico, tales como un copolímero de etileno-acetato de vinilo; copolímeros de etileno-metacrilato, tales como un copolímero de etileno-metacrilato de metilo y un copolímero de etileno-metacrilato de etilo; copolímeros de etileno-acrilato, tales como un copolímero de etileno-acrilato de metilo y un copolímero de etileno-acrilato de etilo; copolímeros de etileno-ácido vinilcarboxílico, tales como un copolímero de etileno-ácido acrílico; copolímeros de etileno-tetraciclododeceno; resinas de polipropileno, tales como un copolímero de propileno y un copolímero de propileno-etileno; poli-4-metilpenteno-1, polibuteno-1, polibutadieno, poliestireno, resinas de acrilonitrilo-estireno; resinas de acrilonitrilo-butadieno; elastómeros de estireno, tales como un copolímero de bloque estireno-dieno conjugado y un copolímero de bloque estireno hidrogenado-dieno conjugado; resinas de flúor, resinas acrílicas, tales como polimetacrilato de metilo, resinas de poliamida, tales como nylon 6 y nylon 66; resinas de poliéster, tales como tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y tereftalato de policiclohexileno dimetileno; policarbonato, poliacetato, sulfona poliacrílica, poliariolato, poliéster del ácido hidroxibenzoico, polieterimida, carbonato de poliéster, resina de éter de polifenileno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro vinilideno) y poliuretano.

Estos materiales de base pueden ser usados solos o como una combinación de dos o más tipos. Si es necesario, se puede añadir a estos materiales de base un plastificante, tal como ftalato (por ejemplo, ftalato de dimetilo, ftalato de dioctilo, etc.), ésteres del ácido adipico y ácido esteárico.

La formulación de resina se puede preparar mezclando el presente compuesto con el material de base, amasando la mezcla, seguido de moldeo por inyección, moldeo por extrusión o moldeo por presión.

La formulación de resina resultante se puede someter a moldeo adicional o procedimiento de corte, si fuera necesario, para ser procesada en una forma de placa, película, cinta, red o cadena. Estas formulaciones de resina se pueden procesar en collares de animales, etiquetas de orejas de animales, productos de chapa, cadenas trampa, soportes de jardinería y otros productos.

Ejemplos de un material de base para el cebo de veneno incluyen ingredientes alimentarios, tales como polvo de cereales, aceite vegetal, sacárido y celulosa cristalina, antioxidantes, tales como dibutilhidroxitolueno y ácido nordihidroguaiarético, conservantes, tales como ácido deshidroacético, inhibidores de la ingestión accidental de niños y mascotas, tales como chile en polvo; fragancias de atracción de insectos, tales como aroma de queso, aroma de cebolla y aceite de cacahuete.

El método para el control de plagas de la presente invención comprende aplicar una cantidad eficaz del presente compuesto a una plaga o un hábitat de la misma.

El método para el control de plagas de la presente invención se lleva a cabo mediante la aplicación de una cantidad eficaz del presente compuesto, por lo general en la forma de una formulación, a una plaga o un hábitat de la misma.

Un método para aplicar el presente compuesto no está particularmente limitado y se selecciona apropiadamente dependiendo de la forma de la composición, el área de aplicación y similares.

Ejemplos del método de aplicación incluyen los siguientes métodos.

- 5
- (1) Un método que comprende aplicar una formulación del presente compuesto tal cual a una plaga o a un hábitat de la plaga.
 - (2) Un método que comprende diluir una formulación del presente compuesto con un disolvente, tal como agua y después pulverizar la dilución a una plaga o a un hábitat de la plaga.

10 En este método, el presente compuesto se formula generalmente en un concentrado emulsionable, un polvo humectable, una formulación fluida, una microcápsula o similar. La formulación se diluye normalmente, de modo que la concentración del presente compuesto puede ser 0,1 a 10.000 ppm antes de la pulverización. (3) Un método que comprende el calentamiento o la colocación de una formulación del presente compuesto en un hábitat de una plaga, permitiendo así que el presente compuesto se pueda volatilizar y difundir desde la composición.

15 Por ejemplo, cuando el presente compuesto se formula en una bobina de insecticida o una estera de insecticida eléctrica, el presente compuesto puede ser volatilizado y difundido por calentamiento de la formulación.

20 Cuando el presente compuesto se formula en una formulación para transpiración de resina, una formulación para transpiración de papel, una formulación para transpiración de tela no tejida, una formulación para transpiración de tejido de punto o un comprimido para sublimación, el presente compuesto se puede volatilizar y difundir mediante la colocación de la formulación en un espacio para controlar mejor la plaga con o sin insuflación de aire.

25 El método de control de la presente invención se puede realizar con el propósito de la prevención de epidemias y control de parásitos externos.

El hábitat de una plaga no está particularmente limitado, siempre y cuando se trate de un lugar en el que habita la plaga. El hábitat puede ser un espacio, o un plano, tales como el techo y el suelo.

30 En el caso en que se aplica el presente compuesto con el fin de prevenir las epidemias, ejemplos del hábitat de una plaga incluyen un armario, un armario japonés, un cofre japonés, un armario, un aseo, un baño, un cobertizo, una sala de estar, un comedor, un garaje y el interior de un coche. El presente compuesto también se puede aplicar en espacios abiertos al aire libre.

35 En el método de control de la presente invención, la cantidad y la concentración del presente compuesto a aplicar puede determinarse de manera apropiada dependiendo de la forma, el período de aplicación, el área de aplicación, método de aplicación, tipo de plaga, el daño a infligir y otros factores.

40 Cuando la composición para el control de plagas de la presente invención se utiliza para la prevención de epidemias, la cantidad que se aplica es normalmente desde 0,0001 hasta 1.000 mg/m³ del presente compuesto en el caso de la aplicación a un espacio y desde 0,0001 hasta 1.000 mg/m² del presente compuesto en el caso de la aplicación a un plano.

45 Cuando el presente compuesto se utiliza para controlar parásitos externos del ganado, tales como vacas, caballos, cerdos, ovejas, cabras y pollos y animales pequeños, tales como perros, gatos, ratas y ratones, la composición para el control de plagas de la presente invención se puede aplicar a los animales por un método conocido en el campo veterinario. Específicamente, cuando se pretende un control sistémico, la composición para el control de plagas de la presente invención se administra a los animales como un comprimido, una mezcla con el pienso o como un supositorio, o por inyección (incluyendo intramuscular, subcutánea, inyecciones intravenosa e intraperitoneal). Por otro lado, cuando se pretende realizar un control no sistémico, la composición para el control de plagas de la presente invención se aplica a los animales por medio de pulverización de la solución oleosa o solución acuosa, tratamiento por vertido o esparcido, o el lavado del animal con una formulación de champú, o bien colocando al animal un collarín o etiqueta de oreja hecha de la formulación por transpiración de resina. La dosificación del presente compuesto está, por lo general, en el intervalo desde 0,1 hasta 1000 mg por 1 kg de peso corporal de un animal.

60 El presente compuesto se puede utilizar como mezcla o en combinación con uno o más de otros insecticidas, acaricidas, nematocidas, agentes de control de plagas del suelo, fungicidas, herbicidas, repelentes y/o sinergistas.

Ejemplos del principio activo para el insecticida y el acaricida incluyen:

compuestos orgánicos de fósforo, tales como diclorvos, fenitrotión, cianofós, profenofos, sulprofos, fentoato, isoxatión, tetraclorvinfos, fentión, clorpirifos, diazinón, acefato, terbufos, forato, cloretoxifos, fostiazato, etoprofos, cadusafos, metidatión, disulfotón, dioxabenzofos, dimetoato, fentoato, malatión, triclorfón, azinfos-metilo, monocrotofos, etión, etc;

65 compuestos carbamato, tales como propoxur, carbaril, metoxadiazona, fenobucarb, metomilo, tiodicarb,

- alanicarb, benfuracarb, oxamil, aldicarb, metiocarb, carbosulfán, etiofencarb, fenotiocarb, cartap, etc;
 compuestos piretroides, tales como aletrina, tetralometrina, praletrina, d-fenotrina, d-resmetrina, cifenotrina,
 permetrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, tralometrina, ciflutrina, beta-ciflutrina,
 5 cihalotrina, lambda-cihalotrina, d-furametrina, imiprotrina, etofenprox, fenvalerato, esfenvalerato, fenpropatrina,
 silafluofeno, bifentrina, transflutrina, flucitrinato, tau-fluvalinato, acrinatrina, teflutrina, cicloprotrina, metoflutrina,
 proflutrina, dimeflutrina, empentrina, flumetrina, fluvalinato, 2-metil-2-(4-bromodifluorometoxifenil)propil (3-
 fenoxibencil) éter y 5-(2-propinil)furfuril 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato;
 compuestos neonicotinoides, tales como acetamiprid, nitenpiram, tiaclopid, tiametoxam, dinotefuran,
 clothianidine, imidaclopid, etc;
 10 compuestos hidrocarburos clorados, tales como endosulfan, γ -BHC, 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol, etc;
 compuestos benzoilfenil urea, tales como lufenurón, clorfluazurón, hexaflumurón, diflubenzurón, triflumurón,
 teflubenzurón, flufenoxurón, fluazurón, novalurón, triazurón, bistriflurón, flufenoxurón, etc;
 análogos de hormonas juveniles, tales como piriproxifeno, metopreno, hidropreno, fenoxicarb, etc;
 compuestos fenilpirazol, tales como acetoprol, pirirol, pirafluprol, etiprol, etc;
 15 compuestos benzoilhidrazina, tales como tebufenozida, cromafenozida, metoxifenoza, halofenoza, etc;
 compuestos macrólidos, tales como complejo de polnactina (tetranactina, dinactina y trinactina), abamectina,
 benzoato de emamectina, espinosad, ivermectina, azadiractina, milbemectina, etc; y
 diafentiurón, pimetrozina, flonicamide, triazamato, buprofezina, espinosad, benzoato de emamectina, clorfenapir,
 indoxacarb MP, piridalil, ciromazina, fenpiroximato, tebufenpirad, tolefenpirad, piridaben, pirimidifen, fluacripirim,
 20 etoxazol, fenazaquin, acequinocilo, hexitiazox, clofentezina, óxido de fenbutatina, dicofol, propargita,
 abamectina, avermectina, milbemectina, amitraz, bensultap, tiociclam, endosulfán, espiroclifeno,
 espiromesifeno, amidoflumet y azadiractina, bromopropilato, tetradifón, quinometionato, complejo polinactina
 (tetranactina, dinactina y trinactina), abamectina, metaflumizón, flubendiamida, clorantraniliprol y pirifluquinazona.
- 25 Ejemplos del principio activo del repelente incluyen 3,4-caranediol, N,N-dietil-m-toluamida, 2-(2-hidroxietil)-1-
 piperidina carboxilato de 1-metilpropilo, p-mentano-3,8-diol y aceites vegetales esenciales, tales como un aceite de
 hisopo.

- 30 Ejemplos del principio activo del sinergista incluyen bis-(2,3,3,3-tetracloropropil)éter (S-421), N-(2-etilhexil)biciclo
 [2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxiimida (MGK-264) y α -[2-(2-butoxi)etoxi]-4,5-metilendioxi-2-propiltolueno (butóxido
 de piperonilo).

Ejemplos de los nematicidas, los agentes para el control de plagas del suelo, los fungicidas y los herbicidas incluyen
 los convencionalmente conocidos.

35 Ejemplos

La presente invención se describirá con más detalle por medio de Ejemplos de producción, Ejemplos de formulación
 y Ejemplos de ensayo.

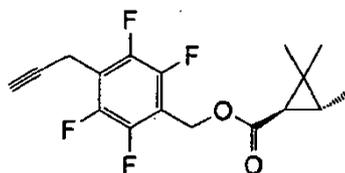
40 En primer lugar se describirá un ejemplo de producción del presente compuesto.

Ejemplo de producción 1

- 45 A una solución de mezcla de 55 mg (0,25 mmol) de alcohol 4-(2-propinil)-2,3,5,6-tetrafluorobencílico, 22 mg (0,27
 mmol) de piridina y 3 ml de tetrahidrofurano, se añadieron 37 mg (0,25 mmol) de cloruro del ácido (1R)-trans-2,2,3-
 trimetilciclopropanocarboxílico enfriando con hielo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas.

50 La mezcla de reacción se vertió en 10 ml de agua helada y después se extrajo dos veces con 20 ml de acetato de
 etilo. Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, se secó
 sobre sulfato de magnesio y después se concentró a presión reducida. El residuo se sometió a cromatografía en
 columna de gel de sílice (nombre del producto: gel de sílice 60N (esférico y neutro), fabricado por Kanto Chemical
 Co., Inc.) para obtener 70 mg de (1R)-trans-2,2,3-trimetilciclopropanocarboxilato de 4-(2-propinil)-2,3,5,6-
 tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:

55



(en lo sucesivo denominado como el presente compuesto (1)) como un líquido transparente incoloro (rendimiento:
 84%).

- 60 RMN de ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 1,10 (3H, d), 1,15 (3H, s), 1,21 (3H, s), 1,82 (1H, m), 1,88 (1H, m), 2,07 (1H, ta), 3,63 (2H, sa), 5,20 (2H, s).

ES 2 400 932 T3

A continuación se describirán ejemplos de formulación. Todas las partes representan cantidades en masa.

Ejemplo de formulación 1

- 5 Una concentración emulsionable se obtiene disolviendo 20 partes del presente compuesto (1) en 65 partes de xileno, añadiendo 15 partes de Sorpol 3005X (marca comercial registrada de Toho Chemical Co., Ltd.) a la misma y mezclando a fondo la mezcla con agitación.

Ejemplo de formulación 2

- 10 Un polvo humectable se obtiene añadiendo 5 partes de Sorpol 3005X a 40 partes del presente compuesto (1), mezclando bien la mezcla, añadiendo 32 partes de Carplex # 80 (óxido de silicio hidratado sintético, marca comercial registrada de Sionogi Pharmaceutical Co., Ltd.) y 23 partes de 300 de tierra de diatomeas de malla 300 y mezclando la mezcla con agitación mediante una mezcladora de zumos.

Ejemplo de formulación 3

- 15 Una mezcla de 1,5 partes del presente compuesto (1), 1 parte de Tokuseal GUN (óxido de silicio hidratado sintético, fabricado por Tokuyama Corp.), 2 partes de Reax 85A (ligninsulfonato sódico, fabricado por West Vaco Chemicals), 20 30 partes de Bentonite Fuji (bentonita, fabricada por Hojun Corp.) y 65,5 partes de arcilla Shokozan A (arcilla de caolín, fabricada por Shokozan Kogyosho) se muele a fondo y se añade agua a la misma. A continuación la mezcla se amasa bien, se granula con un granulador de extrusión y se seca para obtener un gránulo de 1,5%.

Ejemplo de formulación 4

- 25 Una mezcla de 10 partes del presente compuesto (1), 10 partes de fenilxililetano y 0,5 partes de Sumijul L-75 (diisocianato de tolieno, fabricado por Sumitomo Bayer Urethane Ltd.) se añade a 20 partes de una solución acuosa al 10% de goma arábica, seguido por agitación con un homomezclador para obtener una emulsión que tiene un diámetro medio de partículas de 20 micras. La emulsión se mezcla adicionalmente con 2 partes de etilen glicol y la 30 mezcla se agitó en un baño caliente a 60°C durante 24 horas para obtener una suspensión espesa de microcápsulas. Por separado, se prepara una solución de agente espesante dispersando 0,2 partes de goma xantana y 1,0 partes de Veegum R (silicato de magnesio y aluminio, fabricado por Sanyo Chemical) en 56,3 partes de agua de intercambio iónico. Una formulación de microcápsulas se obtiene mezclando 42,5 partes de la suspensión espesa de microcápsulas y 57,5 partes de la solución de agente espesante.

Ejemplo de formulación 5

- 35 Se añade una mezcla de 10 partes del presente compuesto (1) y 10 partes de fenilxililetano a 20 partes de una solución acuosa al 10% de polietilenglicol, seguido por agitación con un homomezclador para obtener una emulsión que tiene un diámetro medio de partículas de 3 micras. Por separado, se prepara una solución de agente espesante dispersando 0,2 partes de goma xantana y 1,0 parte de Veegum R (silicato de magnesio y aluminio, fabricado por Sanyo Chemical) en 58,8 partes de agua de intercambio iónico. Se obtiene una formulación fluida mezclando 40 40 partes de la emulsión anterior y 60 partes de la solución de agente espesante.

Ejemplo de formulación 6

- 45 Un polvo se obtiene mezclando 5 partes del presente compuesto (1), 3 partes de Carplex # 80 (óxido de silicio hidratado sintético, marca comercial registrada de Sionogi Pharmaceutical Co., Ltd.), 0,3 partes de PAP (mezcla de fosfato de monoisopropilo y fosfato de diisopropilo) y 91,7 partes de talco (malla 300) con agitación mediante una mezcladora de zumos.

Ejemplo de formulación 7

- 50 Una solución de aceite se obtiene disolviendo 0,1 partes del presente compuesto (1) en 10 partes de diclorometano y mezclando la solución con 89,9 partes de queroseno desodorizado.

Ejemplo de formulación 8

- 55 Un aerosol de aceite se obtiene mezclando y disolviendo 1 parte del presente compuesto (1), 5 partes de diclorometano y 34 partes de queroseno desodorizado, llenando un recipiente de aerosol con la solución resultante, fijando una válvula al recipiente y cargando el recipiente con 60 partes de un propelente (gas de petróleo licuado) a presión a través de la válvula.

Ejemplo de formulación 9

- 60 Un aerosol acuoso se obtiene mezclando y disolviendo 0,6 partes del presente compuesto (1), 5 partes de xileno, 3,4

partes de queroseno desodorizado y 1 parte de monolaurato de sorbitán (Leodor SP-L10, fabricado por Kao Co., Ltd., HLB: 8,6), llenando un recipiente de aerosol con la solución resultante y 50 partes de agua, fijando una válvula al recipiente y cargando el recipiente con 40 partes de un propelente (gas de petróleo licuado) bajo presión a través de la válvula.

5 Ejemplo de formulación 10

10 Una bobina de insecticida se obtiene disolviendo 0,3 g del presente compuesto (1) en 20 ml de acetona, mezclando uniformemente y agitando la solución y 99,7 g de un material base para una bobina de insecticida (una mezcla de un polvo de material de incienso, harina de posos y harina de madera en una relación de 4:3:3), añadiendo 100 ml de agua a la misma, amasando la mezcla a fondo y moldeando y secando la mezcla.

Ejemplo de formulación 11

15 Una estera insecticida eléctrica se obtiene disolviendo 0,8 g del presente compuesto (1) y 0,4 g de butóxido de piperonilo en acetona para obtener 10 ml de la solución e impregnando de manera uniforme con 0,5 ml de la solución, un material de base (en una forma de placa, que se obtiene por endurecimiento de fibrillas compuestas de una mezcla de linter de algodón y pulpa) para una esterilla eléctrica insecticida de 2,5 cm x 1,5 cm y 0,3 cm de grosor.

20 Ejemplo de formulación 12

25 Una parte a utilizar para un dispositivo de transpiración por calor de tipo núcleo absorbente de líquido se obtiene disolviendo 3 partes del presente compuesto (1) en 97 partes de queroseno desodorizado, colocando la solución resultante en un recipiente hecho de cloruro de vinilo e insertando un núcleo absorbente de líquido en el recipiente. El núcleo absorbente de líquido se prepara por solidificación de un polvo inorgánico con un aglutinante, seguido de sinterización en, cuya parte superior se calienta mediante un calentador.

30 Ejemplo de formulación 13

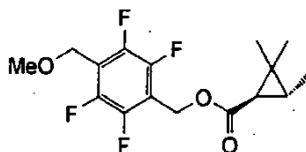
Un fumigante por calor se obtiene disolviendo 100 mg del presente compuesto (1) en una cantidad apropiada de acetona e impregnando una placa cerámica porosa de 4,0 cm x 4,0 cm y 1,2 cm de grosor con la solución.

35 Ejemplo de formulación 14

Una formulación para volatilización a temperatura ambiente se obtiene disolviendo 100 µg del presente compuesto (1) en una cantidad apropiada de acetona, aplicando de manera uniforme la solución sobre un papel de filtro de 2 cm x 2 cm y 0,3 mm de espesor y secando al aire para eliminar la acetona.

40 Los Ejemplos de ensayo siguientes muestran que el presente compuesto es eficaz como principio activo de una composición para el control de plagas.

45 En los Ejemplos de ensayo, el (1R)-trans-2,3,3-trimetilciclopropanocarboxilato de 4-metoximetil-2,3,5,6-tetrafluorobencilo representado por la siguiente fórmula:



50 (un compuesto descrito en el documento JP-A 2001-302590, en lo sucesivo denominado compuesto comparativo (B)) se utilizó como compuesto de control comparativo.

Ejemplo de ensayo 1

55 Se preparó una solución 0,005% (p/v) de un compuesto de ensayo en acetona. La nota de 10 imagos hembras de *Culex pipiens pallens* se trataron con la solución de acetona en una cantidad de 0,015 µg del compuesto de ensayo por mosquito. A continuación, se administraron agua y alimento a los mosquitos de ensayo. Después de 24 horas, se contó el número de mosquitos muertos y se calculó una tasa de mortalidad (2 repeticiones). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Compuesto de ensayo	Tasa de mortalidad (%)
Presente compuesto (1)	95
Compuesto comparativo (B)	55

Ejemplo de ensayo 2

5

Se preparó una solución al 0,002% (p/v) de un compuesto de ensayo en acetona. A continuación, se vertieron gota a gota 0,64 ml de la solución de acetona en la parte inferior de un plato de aluminio con un diámetro de 9 cm. A continuación, la acetona se secó al aire (cantidad de fármaco: aproximadamente 2 mg por 1 m²). Diez imagos hembra de *Culex pipiens pallens* fueron liberados en un vaso de polietileno (diámetro: 9 cm, altura: 4,5 cm) y la porción abierta superior de la copa de polietileno se cubrió con una red de nylon de malla 16. A continuación, la copa se invirtió en el plato de aluminio. Después de 60 minutos, se contó el número de mosquitos caídos y se calculó una tasa de tasa de caída (2 repeticiones). Como resultado, la tasa de caída del presente compuesto (1) era 70%.

10

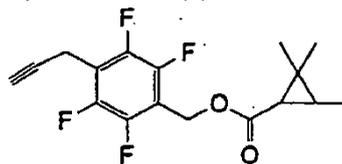
Aplicabilidad industrial

15

El presente compuesto tiene un excelente efecto de control de plagas y, por lo tanto, es útil como principio activo de una composición para el control de plagas.

REIVINDICACIONES

1. Un ciclopropanocarboxilato representado por la fórmula (1):



5

2. Una composición para el control de plagas, que comprende el ciclopropanocarboxilato de acuerdo con la reivindicación 1 como un principio activo.

10 3. Un método de control de plagas, que comprende aplicar una cantidad eficaz del ciclopropanocarboxilato de acuerdo con la reivindicación 1 a una plaga o a un hábitat de la plaga; excepto que el hábitat de la plaga sea el cuerpo humano o animal.