



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: A 01 N 57/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

629 083

<p>21 Gesuchsnummer: 1973/77</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 17.02.1977</p> <p>30 Priorität(en): 20.02.1976 LU 74397</p> <p>24 Patent erteilt: 15.04.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 15.04.1982</p>	<p>73 Inhaber: Airwick AG, Basel</p> <p>72 Erfinder: Claude Hennart, Seraincourt (FR) René Blanc, Poitiers (FR)</p> <p>74 Vertreter: CIBA-GEIGY AG, Basel</p>
---	---

54 Flüssige Insektizidzusammensetzung und Verfahren zur Herstellung einer festen Insektizidzusammensetzung.

57 Eine flüssige Lösung darstellende Insektizidzusammensetzung aus (A) einem bei 20°C festen Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Thiophosphorsäureester bestehenden Insektizid, (B) 0,2 bis 10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil A einer bei 25°C flüssigen schwerflüchtigen Kohlenstoffverbindung, die einen Dampfdruck von höchstens 0,01 Torr aufweist und das Insektizid A schlecht löst und (C) einer bei 25°C flüssigen flüchtigen Kohlenstoffverbindung, die bei 25°C einen Dampfdruck von mindestens 5 Torr aufweist, die Bestandteile A und B gut löst und mit diesen eine vollständige und homogene Lösung bildet. Diese Zusammensetzung kann zur Herstellung einer festen Insektizidzusammensetzung verwendet werden, indem man sie auf die Oberfläche eines festen, pulverförmigen oder nicht-pulverförmigen Trägers aufbringt und die Flüssigkeit C verdunsten lässt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssige Insektizidzusammensetzung, die eine homogene flüssige Lösung darstellt, enthaltend:

(A) eine solche Menge eines aus mindestens einem bei 20°C festen Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Thiophosphorsäureester bestehenden Insektizides, dass sie zur Erzielung der Insektizidwirkung ausreicht und diejenige Menge nicht übersteigt, die in der übrigen Zusammensetzung vollständig gelöst werden kann;

(B) auf einen Gewichtsteil Insektizid A 0,2 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer bei 25°C flüssigen schwerflüchtigen Kohlenstoffverbindung, die ein schlechtes Lösungsmittel für das Insektizid A ist sowie bei 25°C einen Dampfdruck von höchstens 0,01 Torr aufweist, und

(C) mindestens eine bei 25°C flüssige flüchtige Kohlenstoffverbindung, die ein gutes Lösungsmittel für das Insektizid A und die Flüssigkeit B ist, bei 25°C einen Dampfdruck von mindestens 5 Torr aufweist und in genügender Menge vorliegt, um mit den vorhandenen Mengen der Bestandteile A und B eine vollständige und homogene Lösung zu bilden.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend:

(A) 0,01 bis 10%, berechnet auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines bei 20°C festen Insektizids A;

(B) 0,01 bis 10%, berechnet auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines bei 26°C flüssigen organischen Verdünnungsmittels, das gegenüber dem Insektizid A chemisch inert ist, bei 25°C einen Dampfdruck im Bereich von 0 bis 0,01 Torr aufweist und bei 20°C gegenüber dem Insektizid A ein Lösungsvermögen von weniger als oder höchstens gleich 5 Gewichtsteilen A auf 100 Gewichtsteile B besitzt; und

(C) 15 bis 99,8%, berechnet auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines bei 25°C flüssigen organischen Lösungsmittels, das gegenüber den Bestandteilen A und B chemisch inert ist, bei 25°C einen Dampfdruck im Bereich von 5 bis 600 Torr aufweist und bei 20°C gegenüber dem Insektizid A ein Lösungsvermögen von mindestens 5 Gewichtsteilen A auf 100 Gewichtsteile C besitzt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit B bei 25°C einen Dampfdruck von 0 bis 0,005 Torr aufweist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit B bei 20°C ein Lösungsvermögen für das Insektizid A im Bereich von 0 bis 3 Gewichtsteilen A auf 100 Gewichtsteile B besitzt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit C bei 25°C einen Dampfdruck im Bereich von 80 bis 550 Torr aufweist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit C bei 20°C ein Lösungsvermögen für das Insektizid A von mehr als 10 Gewichtsteilen A auf 100 Gewichtsteile C besitzt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein komplementäres Insektizid D enthält, ausgewählt unter orthosubstituierten Phenyl-N-methylcarbamaten.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Hilfsstoff E enthält, ausgewählt unter:

(E') Flüssigkeiten, die den Wirkstoff schlecht oder gar nicht lösen und bei 25°C einen Dampfdruck besitzen, der gleich 0,01 Torr oder höher ist;

(E'') nichtflüchtigen festen Streckmitteln bzw. Trägern;

(E''') als Treibmittel verwendbaren, verflüssigten Gasen;

(E''''') von A und D verschiedenen komplementären Insektiziden; und

(E''''') Farbstoffen, Parfums und Stabilisatoren.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Flüssigkeit E' unter Hexan, Isopropanol, Octanol, Lauron und einem Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe auswählt.

10. Verfahren zur Herstellung einer festen Insektizidzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 auf die Oberfläche eines festen Trägers aufbringt und anschliessend die Flüssigkeit C verdunsten lässt.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine flüssige Insektizidzusammensetzung, die in Form einer flüssigen homogenen Lösung vorliegt, aus der eine feste Insektizidzusammensetzung hergestellt werden kann, indem man die Lösung auf die Oberfläche eines festen Trägers aufbringt und das Lösungsmittel verdunsten lässt.

Der Einsatz von festen Phosphorsäure- oder Thiophosphorsäureestern als Insektizide ist seit mehreren Jahren bekannt, und verschiedene, diese Wirkstoffe enthaltenden Zusammensetzungen wie beispielsweise Puder, Köder und Flüssigkeiten sind vorgeschlagen und/oder in den Handel gebracht worden.

Die Flüssigkeiten finden sehr breite Anwendung, da sie im Gebrauch sehr anpassungsfähig sind; man kann sie in Apparaten aller Art benutzen; beispielsweise können sie durch so verschiedene Mittel wie Spritzvorrichtungen, Pinsel und ein komprimiertes oder verflüssigtes Gas enthaltende Aerosolbehälter angewendet werden; sie ermöglichen es, jede gewünschte Verdünnung unter absolut vollkommener Verteilung des Wirkstoffes vorzunehmen.

Aus festen Phosphorsäure- oder Thiophosphorsäureestern kann man zwei bekannte flüssige Formen erzeugen: Suspensionen und Lösungen.

Die Suspensionen führen zu dem Fachmann wohlbekannten Problemen: ihre Stabilität ist stets von kurzer Dauer, so dass man sie praktisch nur zum Zeitpunkt der Anwendung bereiten kann, was zusätzliche Arbeit für den Benutzer erfordert, und für den Hersteller alle die Schwierigkeiten mit sich bringt, die die Herstellung von Spritzpulvern stets begleiten, wie der Bedarf für eine sehr hohe Feinheit und für ein dem im Pulver vorliegenden Wirkstoff und den Füllstoffen angepasstes Tensidpaar.

Aus diesen Gründen zieht man im allgemeinen Lösungen vor. Jedoch weisen diese ebenfalls Nachteile auf: insbesondere begünstigt die Gegenwart der verwendeten Flüssigkeiten ein Eindringen des Wirkstoffes in die porösen Materialien wie beispielsweise Wände und Decken, auf die die Lösung aufgebracht wird; folglich nimmt der Nutzeffekt der Zusammensetzung auf der behandelten Materialoberfläche rasch ab, was besonders unangenehm ist, wenn man sich gegen lästige Insekten wie Fliegen, Mücken, Schaben, Ameisen, Wespen usw. schützen will; man wird daher die Anwendung häufig wiederholen, und dies ist ziemlich unwirtschaftlich und macht weiterhin wegen der Ansammlung flüssiger Produkte die behandelten Oberflächen unansehnlich.

Es besteht die Möglichkeit, ausschliesslich sehr flüchtige Lösungsmittel zu verwenden, so dass der Wirkstoff auf der behandelten Materialoberfläche kristallisiert und von dieser nicht mehr aufgesaugt werden kann; dagegen hat die Anmelderin gefunden, dass in diesem Fall der Nutzeffekt des Wirkstoffes stark verringert wird.

Eine weitere Möglichkeit, die vorstehenden Nachteile zumindest teilweise zu vermeiden, besteht darin, dass man an

Wirkstoff hochkonzentrierte Lösungen in schwerflüchtigen Lösungsmitteln einsetzt; indessen bringt dies eine wirkliche Gefahr wegen der nicht zu vernachlässigenden Toxizität der betreffenden Insektizide mit sich.

Gegenüber all diesen Nachteilen schafft vorliegende Erfindung Abhilfe, die auf Beobachtungen der Anmelderin beruht, dass ein fester Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Thiophosphorsäureester einen sehr hohen Nutzeffekt besitzt und diesen sogar bei Anwendung der Lösung auf saugfähigem Material lange Zeit beibehält, wenn man besagten Ester in einer schlecht lösenden Flüssigkeit durch Verdunstung eines flüchtigen Hilfslösungsmittels, das vor der Verdunstung eine homogene Lösung mit den ersten bildete, ausfällt. Dementsprechend betrifft die Erfindung eine flüssige Insektizidzusammensetzung, die eine homogene flüssige Lösung darstellt, enthaltend:

(A) eine solche Menge eines aus mindestens einem bei 20°C festen Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Thiophosphorsäureester bestehenden Insektizides, dass sie zur Erzielung der Insektizidwirkung ausreicht und diejenige Menge nicht übersteigt, die in der übrigen Zusammensetzung vollständig gelöst werden kann;

(B) auf einen Gewichtsteil Insektizid A 0,2 bis 10 Gewichtsteile mindestens einer bei 25°C flüssigen schwerflüchtigen Kohlenstoffverbindung, die ein schlechtes Lösungsmittel für das Insektizid A ist sowie bei 25°C einen Dampfdruck von höchstens 0,01 Torr aufweist, und

(C) mindestens eine bei 25°C flüssige flüchtige Kohlenstoffverbindung, die ein gutes Lösungsmittel für das Insektizid A und die Flüssigkeit B ist, bei 25°C einen Dampfdruck von mindestens 5 Torr aufweist und in genügender Menge vorliegt, um mit den vorhandenen Mengen der Bestandteile A und B eine vollständige und homogene Lösung zu bilden.

Die erfindungsgemäße Insektizidzusammensetzung kann weiterhin enthalten:

(D) gegebenenfalls ein komplementäres Insektizid, ausgewählt unter orthosubstituierten Phenyl-N-methylcarbamaten; und

(E) gegebenenfalls einen gegenüber A + B + C inerten löslichen Hilfsstoff, ausgewählt unter

(E') Flüssigkeiten, die den Wirkstoff schlecht oder gar nicht lösen und bei 25°C einen Dampfdruck besitzen, der gleich 0,01 Torr oder höher ist;

(E'') nichtflüchtigen festen Streckmitteln;

(E''') als Treibmittel verwendbaren, verflüchtigten Gasen;

(E''') von A und D verschiedenen komplementären Insektiziden; und

(E''''') Farbstoffen, Parfums und Stabilisatoren.

Die festen Insektizide A kann man beispielsweise unter folgenden auswählen:

O,O-Dimethyl-O-(1,2-dibrom-2,2-dichloräthyl)-phosphat (bzw. Naled), Schmelzpunkt: 25°C; O,O,O,O-Tetramethyl-O,O-(4,4'-phenyl-thiophenyl)-bis-thiophosphat, Schmelzpunkt: 30°C; O,O-Dimethyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)-thiophosphat (bzw. Trichlormetafos), Schmelzpunkt: 41°C; O,O-Diäthyl-O-(3,5,6-trichlor-pyrid-2-yl)-thiophosphat (bzw. Chlorpyrifos), Schmelzpunkt: 43°C; O,O-Dimethyl-S-(2-methoxy-äthyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphat (bzw. Amidithion), Schmelzpunkt: 46°C; O,O-Dimethyl-O-(3,5,6-trichlor-pyrid-2-yl)-thiophosphat (bzw. Methyl-Chlorpyrifos), Schmelzpunkt: 47°C; O,O-Dimethyl-S-(6-chlor-2-oxo-benzoxazol-3-yl)-methyl-dithiophosphat (bzw. Phosalon), Schmelzpunkt: 48°C; O,O-Dimethyl-S-2-(2-methylcarbamoyläthyl)-thioäthyl-thiophosphat (bzw. Vamidithion), Schmelzpunkt: 48°C; O,O-Dimethyl-S-(methylcarbamoylmethyl)-dithiophosphat (bzw. Dimethoat), Schmelzpunkt: 52°C; O,O-Dimethyl-O-(2-chlor-4-nitrophenyl)-thiophosphat (bzw. Dicaphon), Schmelzpunkt:

52°C; O,O-Dimethyl-O-(1-methylcarbamoyl-prop-1-en-2-yl)-phosphat (bzw. Monocrotophos), Schmelzpunkt: 54°C; O,O-Dimethyl-O-(4-brom-2,5-dichlor-phenyl)-thiophosphat (bzw. Bromophos), Schmelzpunkt: 54°C; O,O-Dimethyl-S-(morpholinocarbonylmethyl)-dithiophosphat (bzw. Morphothion), Schmelzpunkt: 64°C; O,O-Dimethyl-S-(äthylcarbamoylmethyl)-dithiophosphat (bzw. Methyl-äthoat), Schmelzpunkt: 68°C; O,O-Dimethyl-S-phthalimidomethyl-dithiophosphat (bzw. Phtalophos), Schmelzpunkt: 72°C; O,O-Dimethyl-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-methyl-dithiophosphat (bzw. Methyl-Azinphos), Schmelzpunkt: 74°C; O,O-Dimethyl-O-(2,5-dichlor-4-jodphenyl)-thiophosphat (bzw. Jodofenphos), Schmelzpunkt 76°C; O,O-Dimethyl-(2,2,2-trichlor-1-hydroxy-äthyl)-phosphat (bzw. Trichlorphon), Schmelzpunkt: 48°C; O,O-Dimethyl-S-(6-chlor-2-oxo-4-azabenzoxazol-3-yl)-methyl-thiophosphat (bzw. Azamethiphos), Schmelzpunkt: 89°C; O,O-Diäthyl-O-(3,4-butano-cumarin-7-yl)-thiophosphat (bzw. Cumithoat), Schmelzpunkt: 89°C; O,O-Dimethyl-O-(3,5,6-trichlor-pyrid-2-yl)-phosphat (bzw. Fospirat), Schmelzpunkt: 92°C; O,O-Dimethyl-S-(5-methoxy-4-oxo-pyran-2-yl)-thiophosphat (bzw. Endothion), Schmelzpunkt: 95°C; O,O-Diäthyl-O-(3-chlor-4-methyl-cumarin-7-yl)-thiophosphat (bzw. Cumaphos), Schmelzpunkt: 95°C; O,O-Dimethyl-O-[2-chlor-1-(2,4,5-trichlorphenyl)-vinyl]-phosphat (bzw. Tetrachlorvinphos), Schmelzpunkt: 97°C; O,O-Diäthyl-S-(2-oxo-4-aza-benzoxazol-3-yl)-methyl-dithiophosphat, Schmelzpunkt: 99°C; und O,O-Dimethyl-S-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-methyl-dithiophosphat (bzw. Menazon), Schmelzpunkt: 162°C.

Es werden solche Zusammensetzungen bevorzugt, worin der insektizide Ester A unter mindestens einer der folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

(1) O,O-Dimethyl-S-(4-aza-6-chlor-2-oxo-benzoxazol-3-yl)-methyl-thiophosphat (bzw. Azamethiphos);

(2) O,O-Diäthyl-O-(3,5,6-trichlor-pyrid-2-yl)-thiophosphat (bzw. Chlorpyrifos);

(3) O,O-Dimethyl-O-(2,5-dichlor-4-jodphenyl)-thiophosphat (bzw. Jodofenphos);

(4) O,O-Dimethyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)-thiophosphat (bzw. Trichlormetaphos);

(5) O,O-Dimethyl-S-(6-chlor-2-oxo-benzoxazol-3-yl)-methyl-dithiophosphat (bzw. Phosalon); und

(6) O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyäthyl-phosphat (bzw. Trichlorphon).

Vorzugsweise liegt die Menge Insektizid A nicht über 10% des Gesamtgewichts der flüssigen Zusammensetzung und stellt mindestens 0,2% des Gesamtgewichts der Bestandteile A + B + C dar.

Die schwerflüchtige Flüssigkeit B wird in einem zwischen 0,2 und 10 Gewichtsteilen pro Teil Insektizidstoff A liegenden Anteil eingesetzt; es wurde in der Tat beobachtet, dass der durch die schwerflüchtige Flüssigkeit bewirkte Effekt unterhalb 0,2 Teilen zu schwach wird, um den Zweck zu erfüllen; oberhalb 10 Teilen besteht der Effekt zwar noch, aber die Zusammensetzung bleibt nach der Anwendung zu flüssig, und die weiter oben genannten Nachteile, die den nach der Anwendung im homogenen flüssigen Zustand verbleibenden Zusammensetzungen zukommen, treten dann wieder auf. Bevorzugt liegt der Anteil schwerflüchtiger Flüssigkeit zwischen 1 und 5 Gewichtsteilen pro Teil Insektizid A.

Die schwerflüchtige Flüssigkeit B besitzt vorzugsweise einen Dampfdruck von weniger als 0,005 Torr bei 25°C. Ihr Lösungsvermögen für das Insektizid A beträgt in der Regel bei 20°C höchstens 5 Teile A auf 100 Gewichtsteile B; vorzugsweise liegt dieser Anteil bei höchstens 3 Teilen A. Die Flüssigkeit B stellt daher ein Verdünnungsmittel für den

Wirkstoff A dar. Sie ist gegenüber diesem Wirkstoff A, der Flüssigkeit C und weiteren gegebenenfalls in der erfindungsgemässen Zusammensetzung vorliegenden Bestandteilen vorzugsweise chemisch inert.

Die Gesamtmenge Insektizid A, die in der Zusammensetzung vorliegt und nach Verdunstung der Flüssigkeit C in der Flüssigkeit B gelöst ist, soll 50 Gew.-% A nicht übersteigen. Vorzugsweise beträgt diese Menge maximal 15 Gew.-% A.

Die schwerflüchtige Flüssigkeit B kann praktisch nichtflüchtig sein und bei 25°C einen Dampfdruck von weniger als 10⁻⁶ Torr besitzen.

Die schwerflüchtige Flüssigkeit B wird vorzugsweise ausgewählt unter aliphatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern aliphatischer Säuren, Estern aromatischer Säuren, heterocyclischen Verbindungen, vorzugsweise heterocyclischen Sauerstoffverbindungen, höheren Alkoholen, Polyolen, Ätheralkoholen und Aminoalkoholen, aliphatischen Mercaptanen, höheren Ketonen und natürlichen Ölen.

Darunter bevorzugt man im allgemeinen aliphatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ester aliphatischer Säuren, Ester aromatischer Säuren, heterocyclische Sauerstoffverbindungen, Alkohole, Polyole und Ketone.

Insbesondere kann man beispielsweise die schwerflüchtige Flüssigkeit B unter einem oder mehreren der folgenden Lösungsmittel auswählen, jedoch vorausgesetzt, dass die Auflösungsfähigkeit der entstandenen Flüssigkeit für den Insektizidstoff A bei 20°C innerhalb der oben angegebenen Grenzwerte liegt: ein Vaselineöl, ein Paraffinöl, Hexadecan, 1-Brom-tetradecan, 1-Chlor-hexadecan, Tetrachlorbiphenyl, Isopropylmyristat, Dioctyladipat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didecylphthalat, Bis-(tridecyl)-phthalat, 5-(3,6,9-Trioxa-undecyloxy-2)-1,3-benzodioxol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, Glycerin, Diäthylenglykoldibutyläther (Dibutylcarbitol), 2-Amino-2-äthyl-1,3-propandiol, tertiäres Dodecanthiol und Oleon (9,26-Pentatriakontadien-18-on), Octansäure, Ölsäure, 2-Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Olivenöl und Leinöl.

Vorzugsweise wählt man die schwerflüchtige Flüssigkeit B unter den folgenden Lösungsmitteln aus: Vaselineöl, Paraffinöl, Hexadecan, 1-Chlor-Hexadecan, Isopropylmyristat, Dioctyladipat, Dioctylsebazinat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didecylphthalat, Bis-(tridecyl)-phthalat, 5-(3,6,9-Trioxa-undecyloxy-2)-1,3-benzodioxol, 1-Tridecanol, Glycerin und Oleon.

Alle diese Verdünnungsmittel B besitzen bei 25°C einen Dampfdruck unter 0,01 Torr, und ihre Auflösungsfähigkeit für die Wirkstoffe liegt bei 20°C im Bereich von 0 bis 5 Gewichtsteilen A auf 100 Gewichtsteile B.

Die flüchtige Flüssigkeit C besitzt vorzugsweise bei 25°C einen Dampfdruck oberhalb 80 Torr; vorzugsweise ist sie mit der Flüssigkeit B in allen Verhältnissen mischbar; ihre Auflösungsfähigkeit für den Insektizidstoff A beträgt bei 20°C im allgemeinen mindestens fünf Gewichtsteile A auf 100 Teile C und vorzugsweise mehr als zehn Teile pro 100. Die in der Zusammensetzung erforderliche Menge Flüssigkeit C hängt von ihrem Lösungsvermögen für den Insektizidstoff A und die Flüssigkeit B und der Menge jedes dieser Bestandteile ab, und die einzusetzende Menge Flüssigkeit C muss stets zur Erzielung einer vollständigen und homogenen Lösung ausreichen. Somit stellt die Flüssigkeit C ein Lösungsmittel für den Wirkstoff A dar. Sie ist gegenüber diesem Wirkstoff, der Flüssigkeit B und den weiteren gegebenenfalls in der erfindungsgemässen Zusammensetzung vorliegenden Bestandteilen im allgemeinen chemisch inert.

Die flüchtige Flüssigkeit C wird vorzugsweise ausgewählt unter aliphatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Estern, heterocyclischen Verbindungen, vorzugsweise heterocyclischen Sauerstoffverbindungen, unter aliphatischen Alkoholen, Äthern und Ketonen.

Insbesondere kann die flüchtige Flüssigkeit C beispielsweise eines der folgenden Lösungsmittel oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel sein, jedoch vorausgesetzt, dass die Auflösungsfähigkeit dieser Flüssigkeit für den Insektizidstoff A bei 20°C innerhalb der oben angegebenen Grenzwerte liegt: Dichlormethan, Trichlormethan, Chloroform, Benzol, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Propyl-, Isobutyl- und/oder Butylacetat, Methyl- und/oder Äthylpropionat, Methyl- und/oder Äthylbutyrat, 2-Methoxyäthylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan, Äthoxyäthan, Methanol, Äthanol, Isopropanol, Methoxyäthanol, Aceton, Methyläthylketon und Butan-2-on.

Im allgemeinen zieht man es vor, die flüchtige Flüssigkeit C unter halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Estern, heterocyclischen Sauerstoffverbindungen, aliphatischen Alkoholen, aliphatischen Äthern und aliphatischen Ketonen auszuwählen.

Bevorzugte Flüssigkeiten C sind diejenigen, deren Dampfdrücke bei 25°C zwischen 80 und 550 Torr liegen und deren Lösungsvermögen für die erfindungsgemäss vorgeschlagenen Wirkstoffe zwischen 10 Gewichtsteilen A auf 100 Gewichtsteile C und unendlicher Mischbarkeit variieren,

Vorzugsweise sind die Flüssigkeiten B und C unendlich mischbar.

Das komplementäre Insektizid D kann man beispielsweise unter den folgenden orthosubstituierten Phenyl-N-methylcarbamaten auswählen: ortho-Kresyl-N-methylcarbamate, 2-Äthyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Isopropyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-tertiär-Butyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-sec.-Butyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-tertiär-Amyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Methoxy-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Äthoxy-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Isopropoxyphenyl-N-methylcarbamate (bzw. Arprocarb), 2-Isobutoxy-phenyl-N-methylcarbamate, 2-tertiär-Butoxy-phenyl-N-methylcarbamate, 2-sec.-Butoxy-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Propargyloxy-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Dimethoxymethyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-Diäthoxymethyl-phenyl-N-methylcarbamate, 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-phenyl-N-methylcarbamate (bzw. Dioxacarb), 2-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl-N-methylcarbamate, 2-(4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)-phenyl-N-methylcarbamate, 2-(1,3-Dioxan-2-yl)-phenyl-N-methylcarbamate, 2-(4-Methyl-1,3-dioxan-2-yl)-phenyl-N-methylcarbamate und 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-N-methylcarbamate (bzw. Bendiocarb).

Die Flüssigkeiten E' wählt man unter solchen mit einem bei 25°C zwischen 0,01 und 10 Torr liegenden Dampfdruck aus. Ihre Auflösungsfähigkeit für Insektizidstoff A bei 20°C beträgt höchstens 5 Gewichtsteile A auf 100 Gewichtsteile E'. Diese Flüssigkeiten E' sind somit flüchtigere Verdünnungsmittel als die Verdünnungsmittel B; sie gestatten es, den erforderlichen Anteil Flüssigkeit B zu verringern und, da sie erheblich schneller als letztere verdunsten, verleihen sie der Zusammensetzung ein trockeneres Aussehen nach der Aufbringung und der Verdunstung der Flüssigkeit C.

Die Flüssigkeiten E' werden vorzugsweise ausgewählt unter Flüssigkeiten mit einem bei 25°C 10 Torr und sogar 40 Torr übersteigenden Dampfdruck und einer Auflösungsfähigkeit für den Insektizidstoff A, die bei 20°C gleich oder vorzugsweise niedriger als 5 Gewichtsteile A auf 100 Gewichtsteile E' ist. Somit ermöglichen sie eine Verdünnung

Zusammensetzung		A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
C	Tetrahydrofuran (c)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Dichlormethan (c')	26	26	26	26	26	26	26	26	26
E'''	Trichlorfluormethan	35	33	33	33	33	33	33	33	33
	Dichlordifluormethan	35	33	33	33	33	33	33	33	33

(a) O,O-Dimethyl-S-(6-chlor-2-oxo-4-aza-benzoxazol-3-yl)-methyl-thiophosphat bzw. O,O-Dimethyl-S-[6-chlor-oxazolo(4,5-b)-2(3H)-pyridin-3-on]-methyl-thiophosphat.

(a') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von weniger als 0,0001 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 1,6 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(a'') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von etwa 0,001 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 0,7 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(a''') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von weniger als 0,0001 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 4,3 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(a''') Akürzung für 5-(3,6,9-Trioxa-undecyloxy-2)-1,3-benzodioxol; Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von weniger als 0,005 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 4,6 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(b) Halbaffiniertes Öl mit einer Dichte von 0,870 bei 15°C, einer Viskosität von 1,7° Engler bei 50°C, einem Dampfdruck von weniger als 0,001 Torr bei 25°C und praktisch keiner Auflösungsfähigkeit für Azamethiphos bei 20°C.

(b') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von etwa 0,005 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 0,5 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(b'') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von weniger als 0,000001 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von etwa 2,2 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(b'') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von etwa 0,0001 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 4,5 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(c) Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 176 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 94 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

(c') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 420 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 144 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

Der Inhalt jedes dieser Behälter wird durch Verspritzen auf einer Seite von 20 × 10 cm grossen Glasplatten in einer Menge von 800 mg pro Platte verteilt; man stellt so je 5 Platten pro Zusammensetzung her: zwei Tage nach dieser Herstellung werden Prüfungen auf die Insektizidwirksamkeit an Insekten der Art *Blatta germanica* vorgenommen, die man eine Minute lang auf die behandelte Seite der Platten setzt und anschliessend in belüfteten bauchigen Gläsern unter Beobachtung hält; danach notiert man alle 15 Minuten den kumulativen Anteil toter oder im Zustand von dorsalem Decubitus befindlicher Insekten (KD %); man setzt 10 Insekten auf jede Platte, d.h. 50 (± 5) Insekten insgesamt pro Zusammensetzung.

Nachstehende Tabelle gibt die aufgezeichneten Ergebnisse an.

Zeit in Minuten	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
15	0	65	86	58	70	11	0	6	50
30	0	96	96	90	94	43	8	40	91
45	17	98	98	96	100	62	26	62	100
60	36	100	98	96	—	66	40	77	—
75	42	—	98	96	—	68	44	84	—
90	44	—	99	97	—	72	52	88	—
105	48	—	99	97	—	76	54	88	—
120	49	—	100	97	—	76	60	89	—
135	49	—	—	97	—	77	68	90	—
150	53	—	—	98	—	77	74	90	—
165	53	—	—	98	—	78	74	91	—
180	55	—	—	98	—	78	74	93	—

Versuch B

Man verfährt wie in Versuch A unter Verwendung der Zusammensetzungen A-0, A-1, A-2, A-4, A-7 und A-8 sowie unter Einsatz von Insekten der Art *Periplaneta americana*.

Nachfolgende Tabelle gibt die aufgezeichneten Ergebnisse an (KD %).

Zeit in Minuten	A-0	A-1	A-2	A-4	A-7	A-8
15	0	0	0	2	2	2
30	0	4	4	6	2	10
45	0	25	18	34	8	55
60	4	61	24	72	30	79

Zeit in Minuten	A-0	A-1	A-2	A-4	A-7	A-8
75	8	73	33	86	46	96
90	16	73	39	96	54	98
105	20	77	45	96	66	100
120	26	79	51	97	72	—
135	36	85	53	98	82	—
180	46	89	63	100	88	—

Versuch C

Man stellt die folgenden zwei Zusammensetzungen C-0 und C-1 in Aerosolbehältern her (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

	Zusammensetzung	C-0	C-1
A	Azamethiphos	1	1
B	Didecylphthalat (a')	-	2
C	Dichlormethan (c')	19	17
E'''	Trichlorfluormethan	40	40
	Dichlordifluormethan	40	40

Man prüft diese Zusammensetzungen je an hundert 5 bis 7 Tage alten Insekten der Art *Musca domestica*, die in einem 28 m³ grossen Zimmer frei herumfliegen. Pro Prüfung verdampft man ein Gewicht von je 4 Gramm der Zusammensetzung in der Atmosphäre des Zimmers und notiert alle drei Minuten die Anzahl heruntergefallener Insekten. Pro Zusammensetzung wird die Arbeitsweise je fünfmal wiederholt, d.h. man prüft insgesamt 500 ± 50 Insekten pro Zusammensetzung.

Die kumulativen Anteile heruntergefallener Insekten (KD %) sind in nachfolgender Tabelle angegeben:

Zeit in Minuten	C-0	C-1
12	11	25
15	15	41
18	20	54
21	26	62
24	32	69
27	37	73
30	42	76

Versuch D

Man verfährt wie in Versuch C, jedoch unter Verwendung der folgenden Zusammensetzungen D-0 und D-1 (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

	Zusammensetzung	D-0	D-1
A	Azamethiphos	0,5	0,5
B	Didecylphthalat (a')	-	2
C	Dichlormethan (c')	19	17
D	Dioxacarb	0,5	0,5
E'''	Trichlorfluormethan	40	40
	Dichlordifluormethan	40	40

Die kumulativen Anteile heruntergefallener Insekten (KD %) sind in nachfolgender Tabelle angegeben:

Zeit in Minuten	D-0	D-1
12	11	16
15	17	30
18	24	42
21	31	52
24	39	59
27	47	64
30	55	67

Versuch E

Man verfährt wie in Versuch A unter Verwendung der folgenden Zusammensetzungen E-0 und E-1, mit denen man Versuche an Insekten der Art *Blatta germanica* anstellt (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

	Zusammensetzung	E-0	E-1
A	Azamethiphos	1	1
B	Diocetylphthalat (d)	-	4
C	Dichlormethan (c')	26	26
	Tetrahydrofuran (c)	2	2
D	Dioxacarb	1	1
E'''	Trichlorfluormethan	35	33
	Dichlordifluormethan	35	33

(d) Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von weniger als 0,0001 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 2,4 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

Nachfolgende Tabelle gibt die aufgezeichneten Ergebnisse an (KD %):

Zeit in Minuten	E-0	E-1
15	2	66
30	5	95
45	7	98
60	30	98
75	40	98
90	45	100
105	45	-
120	45	-

Versuch F

Man verfährt wie in Versuch A unter Verwendung der folgenden Zusammensetzungen F-0 und F-1, mit denen man Versuche an Insekten der Art *Blatta germanica* anstellt (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

	Zusammensetzung	F-0	F-1
A	Azamethiphos	1	1
B	Diocetylphthalat (d)	-	4
C	Dichlormethan (c')	26	26
	Tetrahydrofuran (c)	2	2
D	Arprocarb	1	1
E'''	Trichlorfluormethan	35	33
	Dichlordifluormethan	35	33

Nachfolgende Tabelle gibt die aufgezeichneten Ergebnisse an (KD %):

Zeit in Minuten	F-0	F-1
15	2	88
30	16	95
45	19	100
60	52	-
75	59	-
90	64	-
105	66	-
120	69	-

Versuch G

Man verfährt wie in Versuch A unter Verwendung der folgenden Zusammensetzungen G-0 und G-1, mit denen man Versuche an Insekten der Art *Blatta germanica* anstellt (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

Zusammensetzung		G-0	G-1
A	Azamethiphos	1	1
B	Dioctylphthalat (d)	–	4
C	Dichlormethan (c')	26	26
	Tetrahydrofuran (c)	2	2
D	Bendiocarb	1	1
E''	Trichlorfluormethan	35	33
	Dichlordifluormethan	35	33

Nachfolgende Tabelle gibt die aufgezeichneten Ergebnisse an (KD %):

Zeit in Minuten	G-0	G-1
15	0	54
30	10	88
45	12	100
60	24	–
75	29	–
90	42	–
105	49	–
120	51	–

Versuch H

Man stellt eine Lösung H-1 der folgenden Zusammensetzung her (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

Azamethiphos:	8
Dioctylphthalat (d):	16
Aceton (c''):	76

(c'') Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 225 Torr bei 25°C und einer Auflösungsfähigkeit von 44 Teilen Azamethiphos in 100 Teilen bei 20°C.

Diese Lösung giesst man in einen Malaxator, der Talkpulver sehr hoher Feinheit (weniger als 0,5% auf einem 50-

Mikron-Sieb zurückgehalten) enthält; nach dem Malaxieren, um eine gute Verteilung der Lösung auf dem Pulver zu erhalten, lässt man das Aceton in einem warmen (50°C) Luftstrom verdunsten. Die Anteile Talk und Lösung werden so gewählt, dass man ein fertiges Pulver H-1 der folgenden Zusammensetzung erhält (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

Azamethiphos:	2,5
Dioctylphthalat:	5,0
Talk:	92,5

Zusätzlich stellt man eine herkömmliche Formulierung H'-0 wie folgt durch inniges Vermischen der Bestandteile her (Werte als Gew.-% ausgedrückt):

Azamethiphos:	2,5
Talk:	97,5

Dieses Gemisch wird durch eine Stifmühle geführt, um ein Pulver zu erhalten, von dem weniger als 0,05% auf einem 50-Mikron-Sieb zurückgehalten werden.

Prüfungen auf die Insektizidwirksamkeit werden an Insekten der Art *Aphis fabae* vorgenommen, die man in Petrischalen setzt, in einer Menge von zwanzig Insekten ($\pm 10\%$) pro Schale. Man verwendet acht Schalen, von denen vier mit dem Pulver H'-0 in einer Dosis von 0,5 Milligramm pro Quadratzentimeter und die anderen vier mit dem Pulver H'-1 in der gleichen Dosis behandelt worden waren. Alle drei Minuten notiert man den Prozentsatz anscheinend toter Insekten.

Nachfolgende Tabelle gibt die jeweils notierten kumulativen Prozentsätze an:

Zeit in Minuten	H'-0	H'-1
18	4	10
21	4	14
24	6	20
27	13	30
30	23	51