



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 001 067 A1** 2008.09.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 001 067.4**

(22) Anmeldetag: **03.01.2007**

(43) Offenlegungstag: **18.09.2008**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 65/00** (2006.01)

A01N 25/08 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)

A01N 25/26 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

(71) Anmelder:
Affonso, Karin, 65624 Altendiez, DE

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Granulaten mit Langzeitabgabe von Larviziden ins Wasser**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt eine Methode zur Herstellung von hochporösen Granulaten aus Blähton oder Zement, welche durch Eintauchen mit Lösungen von Larviziden beladen sind. Nach Trocknung sind die Granulate in der Lage, die Larvizide an die Wasseroberfläche sowie in dessen unterem Bereich langsam abzugeben. Das Granulat wird aus Blähton geformt und danach bei Hochtemperatur gebrannt. Eine Alternative zu Blähton als Rohmaterial ist eine Mischung aus keramischem Ton von hohem Gehalt an Eisenoxid mit Sägemehl. Die zum Eintauchen verwendete Larvizidlösung besteht aus einer wässrigen Lösung von nicht-ionischen Tensiden, anionischen Tensiden, gemischt mit Lösungen in Ethanol aus ätherischen Ölen wie aus Zitronen Melissae, Occimum Basilicum, Lippia sideoide und Campher sowie Thymol.

Ein Gramm des fertigen Granulats in 100 ml Wasser zeigt in Laborversuchen 100% Toxizität gegen Larvae der Mücke Culex. Durch Ummantelung des Granulats mit porösem Cellulose Acetat ist die Geschwindigkeit der Larvizidabgabe gedrosselt. Das Granulat kann man auf kleine oder große Oberflächen verteilen. Die verwendete Larvizidmischung ist biologisch abbaubar und nach Erschöpfung ... Das zurückbleibende Tongranulat belastet die Umwelt nicht.

Beschreibung

[0001] Es ist bekannt, dass die Verbreitung von Tropenkrankheiten wie Malaria, Filarien – und Bilharziose grösser wird und nicht – wie ursprünglich gedacht – leicht zu kontrollieren ist. Mit wachsendem Tourismus besteht die Gefahr nicht nur für Entwicklungsländer, sondern auch für Industrieländer. Die globale Erwärmung begünstigt zusätzlich die Verbreitung der o. g. Tropenkrankheiten.

[0002] Malariabekämpfung unter Obhut der Weltgesundheitsorganisation (WHO) ist mehrere Jahrzehnte alt und hat bisher nicht den vollen Erfolg gebracht. Im Gegenteil, der erhebliche Nachteil durch die Verwendung von DDT ohne ausreichende Toxizitätsdaten ist bekannt.

[0003] Die jetzige Strategie zur Malariebekämpfung umfasst grob gesagt drei Richtungen:

- Entwicklung von synthetischen, prophylaktischen Mitteln und geeigneten Impfungen
- Entwicklung von Insektiziden gegen Mücken und andere parasitenträgende Lebewesen
- Bekämpfung des enorm schnell wachsenden Wachstums von Larven, z. B. durch von Larviziden im befallenen Gewässer, um das Schlüpfen von Mücken einzudämmen.

[0004] Jeder der o. g. Wege hat viele Nachteile und wenig Vorteile. Beispiel: Seit der Entdeckung von Chinin konnte der Malariaparasit eine wirksame und schnelle Resistenz gegen jedes andere synthetische therapeutische Gegenmittel entwickeln. Außerdem haben fast alle erprobten Mittel unerwünschte und zum Teil gefährliche Nebenwirkungen. Es sind immer noch keine neuen Entwicklungen in Sicht. Die Impfstherapie hat auch keine Lösung gefunden. Alle Insektizide in Spray- oder Dampfform haben Nebenwirkungen auf den Menschen. Die Verwendung von imprägnierten ‚mosquito-nets‘ gewährleisten Schutz nur in der Nacht, jedoch nicht am Tag. Im Falle von Insektiziden ist es erforderlich, eine dauerhafte Konzentration in der Luft sicher zu stellen, und das erweist sich als grosser Nachteil. Es gibt jedoch wirksame Organophosphor-Derivate, wie z. B. Fenthion, dessen Insektizidwirkung auf Hemmung von Cholinesterase zurückzuführen ist. Bei Harnstoff-Derivaten, wie Triflumuron, beruht die Insektizidwirkung auf Hemmung von Chitinbildung in Larvae. Feldversuche haben gezeigt, dass die Larvizidwirkung am besten gelingt, wenn die Möglichkeit besteht, eine dauerhafte Konzentration von ca. 2 mg/l Wasser zu gewährleisten. Die genannten Verbindungen sind sehr wasserlöslich, und wenn man reines Substanzgranulat in stille oder fließende Gewässer dosiert, ist es nicht möglich wegen physikalischer Faktoren wie Oberflächenspannung und Dichte eine gleichmässige Konzentration im Wasser zu erreichen.

[0005] Die Literatur über Anti-prophylaxe ist enorm (s. Anals of Tropical Medicine and Parasitology 1998, Band 92, Deutsches Ärzteblatt 1996, Band 93, usw.). Die Weltliteratur über Insektizide ist noch grösser als die über Malariaprophylaxe.

[0006] In der Literatur ist nachzulesen, dass es folgende Moskitobekämpfungsmethoden gibt

1. Sprühen von Chemikalien mit tödlicher Wirkung an männlicher und weiblicher Gattung
2. Larvizidzugabe an stagnierende Brutgewässer

[0007] Von beiden Methoden erscheint die unter 2. genannte als besser. Der Nachteil ist jedoch, dass nicht beschrieben wird, wie man dem Wasser langsam geeignete Larvizide zugeben kann und welche biologisch abbaubar sind oder nicht.

[0008] Es ist bekannt, dass Larven von Moskitos Culex und Anopheles Luft atmen durch geeignete Atmungsröhren, welche sie in die Lage versetzen, die Oberflächenspannung von Wasser in senkrechter oder waagerechter Position zu überwinden.

[0009] Unsere Überlegung war es einen Weg zu finden, den Atmungsweg der Larven zu beeinflussen und zwar durch biologisch abbaubare chemische Verbindungen und gleichzeitig Larvizide aus natürlicher oder chemischer Herkunft langsam freizusetzen. Die genannte Kombination müsste aber teilweise auf die Wasseroberfläche einwirken und am Boden wirksam sein. Die gefundene Lösung ist eine poröse Granulat aus gebranntem Blähton als Trägermaterial für anionisch bzw. kationisch oder nichtionische Tenside welche mit Larviziden, wie z. B. ätherische Öle sowie deren organische Komponenten, gemischt werden. Es wurde weiter festgestellt dass die Porosität von billiger gebrannte keramische Tone weitgehend erhöht wird durch Zugabe von 3 bis 10 Prozent Sägemehl. Das poröse Granulat wurde in eine wässrige Lösung der Tenside und Larvizide getaucht. Dann wurde das Granulat getrocknet. Wenn das Granulat nun dem Wasser zugegeben wird, schwimmt ein Teil des Granulats an der Oberfläche und Teil sinkt zu Boden und gibt sehr langsam und kontinuierlich die Tenside und Larvizide ab. Durch Zerstörung der Wasseroberflächenspannung durch die Tenside können die Larven nicht atmen und sind gleichzeitig den Larviziden ausgesetzt, was kurzfristig zur Abtötung der Larvae führt. Erkennbar ist, dass das entwickelte Granulat auch aktiv sein könnte gegen alle Sorten von Larvae, die im Wasser leben und Luftatmung zum Überleben brauchen.

[0010] Das Granulat hat folgende Vorteile:

- Langzeitwirkung
- Biologische Abbaubarkeit der Tenside und ätherischen Öle
- Keine Umweltbelastung durch erschöpftes Gra-

nulat

- Leichte Handhabung
- Preisgünstig

[0011] Folgender Laboreinsatz erläutert die erfindungsgemäße Herstellung von fertigem Blähtongranulat mit Larvizidwirkung

A) Herstellung von porösen gebrannten Blähton-Granulat

[0012] Blähton wurde zu Granulat geformt in einer Pelletierteller Laboranlage wie z. B. durch die Firma Eirich D-74732 Hardheim. Das Granulat wurde getrocknet und dann gebrannt bei 1500 Grad Celsius. Ein von uns geprüftes alternatives fertiges Tongranulat ist z. B. das poröse Granulat Liapor, Hersteller Liapor GmbH & Co KG Hallendorf Pautzfeld. Ein preisgünstige Alternative zu Blähton ist eine Mischung von billiger keramische tone mit hoch Gehalt an Eisen Oxid mit 3 bis 10 Prozent Sägemehl

B) Fixieren von Testsubstanzen mit Larvizidwirkung auf das unter A gewonnene poröse Granulat

[0013] Eine Tensidmischung aus 5% nicht-ionischen Tenside wie Natrium dodecyl benzol sulphonat CAS/EINICS Nr 68411-30-3, 5% Oleinsäurediethanolamide CAS/EINICS Nr 68603-42-9 und 15% anionischen Tenside wie Natriumfettalkoholsulfat CAS/EINICS Nr 85117-50-6, wurde hergestellt. Eine 10% Lösung der Tensidmischung im Wasser wurde danach hergestellt und 10 ml davon gemischt mit 5 ml einer Lösung in 90% Ethanol, von 0.1 ml Öl aus Zitronenmelisse, 0.1 ml Öl von Lippia sidoides und 100 mg Campher. Zu dieser Lösung wurden 10 g, wie unter A beschrieben, gebranntes Tongranulat zugegeben. Fast die gesamte Flüssigkeit wird adsorbiert. Nach 24 Stunden Lagerung wird das Granulat mit Heissluft (60 Grad C) getrocknet. Wenn das Granulat dem Wasser zugegeben wird, schwimmt ein Teil an die Oberfläche und gibt langsam die adsorbierten Larvizide ab. Dasselbe passiert mit dem Teil des Granulats welches auf den Boden sinkt. Um die Geschwindigkeit der Larvizid-Abgabe zu beschleunigen, kann man das Granulat zusätzlich mit einer Schicht von porösem Cellulose Acetat ummanteln. Dies geschieht folgendermaßen:

100 g des fertigen Granulats, wie beschrieben unter B, wurden mit einer 0.5% Lösung in Aceton von Cellulose Acetat (z. B. CA 398-3 Eastman-Krahn Chemie Deutschland) und 0.1% Glycerol besprüht, Nach Trocknung in Heissluft wird die Cellulose-Acetat-Schicht porös und dadurch wird die Geschwindigkeit der Larvizid-Abgabe gebremst.

Nachweis der Larvizidwirkung

[0014] Ein Beweis der Larvizidwirkung des unter A B und C gewonnenen Granulats konnte man in Vor-

versuchen mit Larvae der Mücke Culex feststellen. Wir haben der Methode beschrieben in Mem. Inst. Oswaldo Cruz Brasilien 2003, 98,569 verwendet Es wurde festgestellt, dass ca. 4 Stunden nach Zugabe von 1 g wie unter B gewonnen Granulat, keine der 10 Larvae in 100 ml Wasser überlebten. Dasselbe Granulat zeigte unverminderte Aktivität in zwei weiteren Versuchen. In Versuchen mit unter C gewonnenem Granulat wurde die Abtötung wegen der verminderten Larvizidabgabegeschwindigkeit verlängert (ca. 6 Stunden).

[0015] Ein gewaltiger Vorteil des gebrannten Tongranulats mit Larvizidwirkung ist die einfache Handhabung zur Befreiung von kleinen stagnierenden Wassermengen sowie die Verteilung sehr großer Mengen durch Pressluft Handgebläse und sogar aus der Luft durch Helikopter. Ein anderer großer Vorteil der von uns entwickelten Technologie ist, dass die von uns verwendeten Substanzen mit Larvizidwirkung biologisch abbaubar sind und nach Erschöpfung der Larvizidwirkung bleibt nur das umweltfreundliche Tongranulat zurück.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Anals of Tropical Medicine and Parasitology
1998, Band 92, Deutsches Ärzteblatt 1996, Band
93 [\[0005\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Langzeitabgabe von Larviziden ins Wasser **dadurch gekennzeichnet**, dass geformtes Granulat mit hochporösen Eigenschaften vorzugsweise aus gebranntem Blähton (Brenntemperatur von 700 grad Celsius) oder aus kalterstarrenden Doppelsilikaten (Zement), in einer Mischung aus einer wässrigen Lösung von > 5% nichtionischen Tensiden, 15–30% anionischen Tensiden, Oleinsäurediethanolamid sowie einer < 1% Lösung in Ethanol von ätherische Öle, Campher und Thymol getaucht wird. Anschliessend wird das Granulat getrocknet und von Lösungsmitteln befreit.

2. Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Langzeitabgabe von Larviziden ins Wasser nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet dass geformtes Granulat mit hochporösen Eigenschaften auch aus Mischungen von gewöhnlichen keramische Tone mit 0.05 bis 0.1% Eisenoxid sowie 1 bis 10% Cellulose vorzugsweise Sägemehl hergestellt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Langzeitabgabe von Larviziden ins Wasser nach Anspruch 1) dadurch gekennzeichnet, dass ätherische Öle mit bewiesener Larvizidwirkung hauptsächlich gegen Mücken, aus den Pflanzen Occimum, Basilicum, Zitrone Melissae sowie Lippia sidoide gewonnen werden.

4. Verfahren zur Herstellung von Granulaten mit Langzeitabgabe von Larviziden ins Wasser nach Anspruch 1) und 2) dadurch gekennzeichnet, dass die Langzeitabgabe von Larviziden aus dem Granulat weiter dadurch gesteigert wird, indem die Granulatoberfläche mit einem porösen Film von Celluloseacetat umschlossen wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen