

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 770368 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **770368**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **02.02.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **02.02.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.08.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.02.1976	DE	2604225	23.04.1976	DE	2617736
23.07.1976	DE	2633159			

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst AG, Frankfurt/Main, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Salbeck, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Schönowsky, Hubert, BRD, SAKSA, (DE)
3 • Hörlein, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)
4 • Bieringer, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)
5 • Langelüddeke, Peter, BRD, SAKSA, (DE)
6 • Emmel, Ludwig, BRD, SAKSA, (DE)
7 • Waltersdorfer, Anna, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

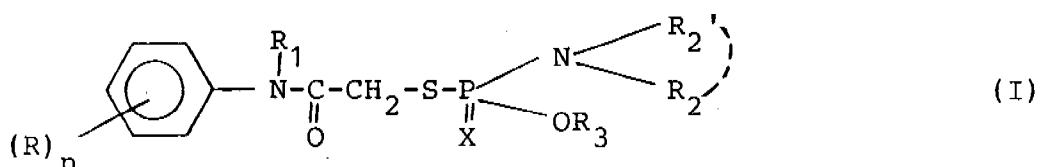
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kasvinsuojeluaine

Växtskyddsmedel

Kasvinsuojeluaineina käytettävät uudet tiofosforihappoesteri-
amidit - Såsom växtskyddsmedel användbara nya tiofosforsyra-
esteramider

Tämän keksinnön kohteena ovat kasvinsuojeluaineina käy-
tettävät uudet tiofosforihappoesteriamidit, joiden kaava on



jossa R merkitsee samoja tai erilaisia substituentteja, jotka
ovat halogeeni, (C₁-C₄)-alkyyli, (C₁-C₃)-halogeenialkyyli, NO₂
tai SCH₃,

N = 0 tai kokonaisluku 1 - 3,

R₁ = vety tai (C₁-C₆)-alkyyli,

R₂' = H tai (C₁-C₆)-alkyyli,

R₂ = (C₁-C₆)-alkyyli, (C₃-C₈)-alkenyli, (C₅-C₈)-sykloalkyyli,
tai

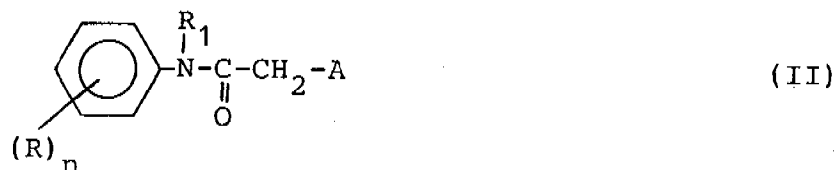
R_2 ja R_2' yhdessä typpiätoimin kanssa muodostavat pyrrolidino-, piperidino-, (C_1-C_2) -piperidino- tai morfolinoryhmän,

$R_3 = (C_1-C_4)$ -alkyyli, ja

X = happi tai rikki.

Kaavan I mukaisia yhdisteitä saadaan sinänsä tunnetulla tavalla (Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 12/2, sivut 769 - 771 (1964)) antamalla

a) yhdisteen, jonka kaava on



reagoida fosforiyhdisteen kanssa, jonka kaava on

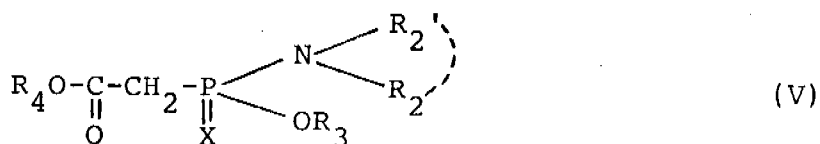


joissa kaavoissa R, R_1 , R_2 , R_2' ja R_3 merkitsevät samaa kuin edellä, ja toinen ryhmistä A ja B merkitsee halogeenia, erityisesti klooria tai bromia, ja toinen SY-ryhmää, jossa Y merkitsee vetyä tai metallikationia, mahdollisesti happoa sitovan aineen läsnäollessa, tai

b) ensin yhdisteiden, joiden kaava on



jossa R_4 merkitsee alempaa alkyyliä tai fenyyliä, annetaan reagoida kaavan III mukaisten yhdisteiden kanssa ja saadut väli- tuotteet, joiden kaava on



muutetaan, antamalla niiden reagoida aniliinien kanssa, joiden kaava on



kaavan I mukaisiksi yhdisteiksi.

Menetelmän a) mukaisesti kaavan III ($B = SY$) mukaiset fosforiyhdisteet reagoivat kaavan II ($A = Hal$) mukaisten kloori-asetanilidien kanssa vaikeuksitta käytettäessä välillä $0^{\circ} - 120^{\circ}C$, lähinnä välillä $10^{\circ} - 80^{\circ}C$ olevia lämpötiloja.

On suositeltavaa, että tämä reaktio suoritetaan inerttien liuottimien tai laimentimien läsnäollessa. Kysymykseen tulevat ensisijaisesti pienimolekyylliset alifaattiset ketonit, kuten asetonit tai metyylietyyliketoni, alkanolit, kuten metanoli, etanoli tai isopropanoli, esterit, kuten etikkahappoetyyliesteri, nitriilit, N-alkyloidut happoamidit, kuten dimetyyliformamidi, eetterit, kuten dioksaani, glykolidimetyylieetteri tai tetrahydrofuraani, klooratut hiilivedyt, kuten kloroformi tai tetrakloorimetaani ja vesi, sekä tällaisten liuottimien seokset.

Reaktio tapahtuu klooriasetanilidien halogeeniatomin vaihtoreaktiona. Sen vuoksi reaktio suoritetaan joko lisäämällä happoa sitovaa ainetta tai suolaa, erityisesti fosforihappoyhdisteiden alkalimetalli- tai ammoniumsuolaa, tai alkalimetallihydroksidia tai -karbonaattia; käyttökelpoisia ovat kuitenkin myös tertiääriset typpipitoiset emäkset, kuten pyridiini tai trietyyliamiini.

Kaavan II mukaisia halogeenietikkahappoanilideja ja niiden valmistusta on selostettu kirjallisuudessa (US-patenttijulkaisu 2 863 752, sekä H. Rheinboldt ja F. Tappermann, J.pr. 153, sivu 68 (1939)).

Kaavan III mukaiset SY-yhdisteet ovat tunnettuja ja helposti tavanomaisin menetelmin saatavia (DE-kuulutusjulkaisu 1 080 109).

Toisaalta kaavan II ($A = SY$) mukaisten tioglykolihapoanilidien voidaan myös antaa reagoida kaavan III ($B = Hal$) mukaisen halogeeni-fosforiyhdisteiden kanssa, jolloin tapauksessa $A = SH$ reaktio voidaan suorittaa myös happoa sitovan aineen läsnäollessa. Reaktio-osapuolia käytetään yleensä suunnilleen stökiometrisin määrin, joskin voi olla edullista, että kaavan III mukaista yhdistettä käytetään 5 - 10 % ylimäärin.

Reaktio suoritetaan edullisesti reaktio-olosuhteissa inertin liuottimen läsnäollessa. Sellaisina voidaan käyttää esim. edellä mainittuja liuottimia. Reaktiolämpötiloja voidaan vaih-

della avarahkoissa rajoissa, lähinnä reaktio tapahtuu lämpötilavälillä 50 - 120°C. Myöskin happoa sitovina aineina voidaan käyttää edellä mainittuja aineita.

Kaavan II mukaisia tioglykolihappoanilideja voidaan valmistaa kirjallisuuden tuntemin menetelmin (US-patenttijulkaisu 2 863 752 ja H. Rheinboldt ja F. Tappermann, J. pr. 153, sivu 68 (1939)). Kaavan III mukaiset halogeenifosforiyhdisteet ovat tunnettuja ja niitä saadaan helposti tavanomaisin menetelmin (DE-kuulutusjulkaisu 1 080 109).

Menetelmän b) ensimmäinen vaihe (yhdisteen III reaktio yhdisteen IV kanssa) tapahtuu menetelmää a) vastaavalla tavalla. Kaavan V mukaiselle yhdisteelle voidaan suorittaa eristämättä, so. panosmenetelmää käyttäen suoraan aminolyysi, jolloin työ voidaan suorittaa lämpötilojen ollessa välillä 0 - 150°C. Reaktiolämpötila riippuu tällöin tähteen OR₄ reaktiokyvystä; aktivoidut esterit, kuten esim. fenyyliesteri, reagoivat jo alemmissakin lämpötiloissa.

Tunnetaan kasvinsuojeluaineina käyttökelpoisia tiofosforihappoesteriamideja (ks. esim. DE-hakemusjulkaisut 2 034 482, 2 035 074, 2 037 855, 2 231 412 ja 2 240 032). Näillä tunnetuilla yhdisteillä on hyönteis- ja punkkimyrkkyominaisuuksia, ja useat niistä tehoavat myös kasvipatogeenisiin sukkulamatoihin. Tunnetuilla yhdisteillä ei ole herbisidivaikutusta.

Keksinnön mukaiset tiofosforihappoesteriamidit eroavat rakenteellisesti tunnetuista yhdisteistä; ne sisältävät aromaattisen karbonamidiryhmän, kun tunnetuissa yhdisteissä sensijaan on alkyylillä, alkenyyllillä tai sykloalkyyllillä substituoitu karbonamidiryhmä. Uusilla yhdisteillä on erinomainen vaikutus hyönteisiin ja punkkeihin ja myös kasvipatogeenisiin sukkulamatoihin, ja lisäksi niillä on herbisidivaikutus.

Kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää monilla kasviensuojelualueilla. Siten niiden rikkaruohomyrkkövaikutus on hyvä esim. laajaa taloudellisesti merkittävien rikkaruohojen ryhmää vastaan, vaikutuksen ulottuessa lisäksi leveälehtisiin rikkaruohoihin. Tämän ohella monilukuiset viljellyt kasvit sievät niitä hyvin, joten niitä voidaan käyttää monilla tärkeillä suurviljelmillä ruohomaisten ja leveälehtisten rikkaruohojen torjuntaan.

Keksinnön mukaisilla aineilla voidaan torjua menestys- sellisesti esim. viljaviljelmiltä pellonpuntarpäättä ja puna- latvaa, maissiviljelmiltä kananhirssiä, ja soija- tai puuvilla- viljelmiltä telahirssiä, viljeltyjen kasvien vaurioittumatta. Toisilla viljelyksillä, kuten esim. riisiviljelmillä, ruohomaisia rikkaruohoja, kuten kananhirssiä ja saroja (*Cyperus*-lajeja) voi- daan tehokkaasti tuhota vaurioittamatta viljeltyjä kasveja.

Yhdisteillä on edelleen erinomaisia hyönteis- ja punkki- myrkkyminaisuuksia. Hyönteismyrkkyinä ja punkkimyrkkyinä ne tehoavat sekä kosketuksen että myös ravinnon mukana saatuina ja soveltuvat täten lukuisten tuholaisten ja näiden kehitysvaihei- den tuhoamiseen mitä erilaisempien viljeltyjen kasvien yhteydes- sä. Koska kasvit sietävät niitä hyvin, niillä voidaan hyvin tor- jua erilaisia kehrääjäpunkkilajeja, kuten hedelmäpuukehrääjä- punkkeja (*Metatetranychus ulmi*), sitruunakehrääjäpunkkeja (*Pano- nychus citri*) ja papukehrääjäpunkkeja (*Tetranychus urticae*); uudet yhdisteet tehoavat myös fosforihappoa-sietäviin kantoihin.

Kaavan I mukaisilla yhdisteillä on lisäksi hyvä kasvin läpätunkeutumiskyky. Tästä seuraa, että tuholaiset kuolevat lehden alapuoleltakin vaikka vain lehden yläpuolta on käsitelty.

Keksinnön mukaisilla yhdisteillä voidaan tuhota monille viljellyille kasveille vahingollisia hyönteisiä, joilla on imu- ja puruleuat. Näistä mainittakoon kovakuoriaiset, kuten meksiko- lainen härkäpapupiilokas (*Epilachna varivestis*), perunakuoriai- nen (*Leptinotarsa decemlineata*) nukkainen kukkakuoriainen (*Epico- metis hirta*), maakuoriainen (*Phyllotreta*-lajit), mansikanvarsi- pistiäinen (*Coenorhinus germanicus*) ja puuvillakotelokuoriainen (*Anthonomus grandis*), perhoset ja niiden toukat, kuten egypti- läinen ja vanhanmaailman puuvillakotelotoukka (*Earias insulana* tai *Heliothis armigera*), kääriäiset, erityisesti omenakääriäi- nen (*Carocapsa pomonella*), tammikääriäinen (*Tortrix viridana*), hedelmäнкуorikääriäinen (*Adoxophyes reticulana*), maissinkoisa- perhonen (*Ostrinia nubilalis*) ja pakkasmittari (*Operophtera brumata*), lehtikirvat, kuten musta papukirva (*Doralis fabae*), vihreä kirsikkakirva (*Myözodes persicae*) ja puuvillalehtikirva (*Aphis gossypii*), ja luteet, esim. puuvillaluteet (*Oncopeltus*

fasciatus ja Dysterus-lajit, erityisesti fasciatus). Lisäksi voidaan torjua kotieläinten kilpipunkkeja, kuten esim. lajeja Hyalomma marginatum, Rhipicephalus evertsi, Amblyomma hebraeum ja Boophilus microplus.

Lopuksi yhdisteillä on erinomainen tuhovaikutus kasvi-patogeenisiin sukkulamatoihin, esimerkiksi lajeihin Meloidogyne, Heterodera, Ditylenchus ja Aphelenchoides.

Biologiset kokeet ja niiden tulokset

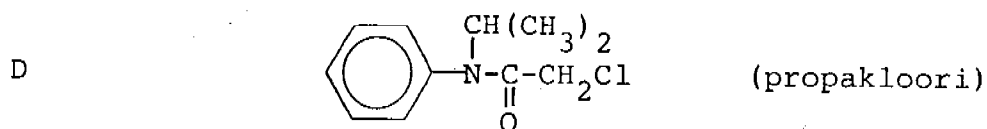
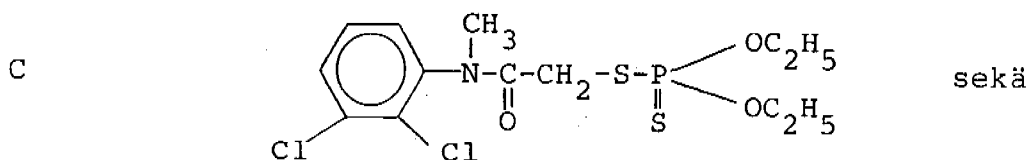
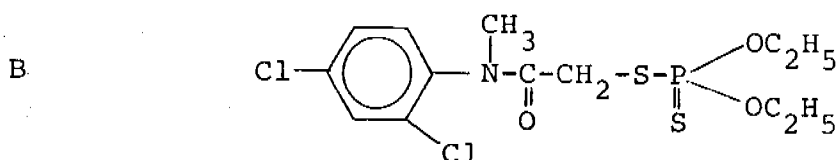
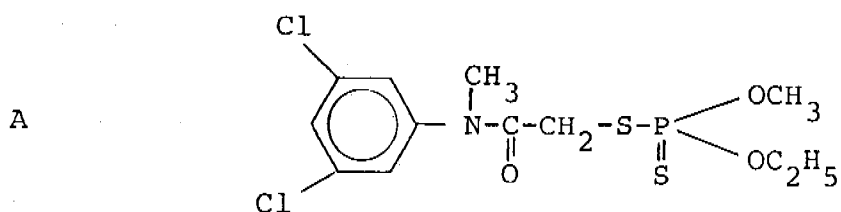
Keksinnön mukaisten yhdisteiden biologinen koestus osoitti niiden hyvän rikkaruohomyrkkövaikutuksen laajaan taloudellisesti merkittävien rikkaruohojen ryhmään, kuten lajeihin Lolium, Poa, Setaria, Enchinocloa jne., niiden vaikutuksen ulottuessa lisäksi leveälehtisiin rikkaruohoihin. Lukuisat tärkeät viljeltävät kasvit sietivät hyvin keksinnön mukaisia yhdisteitä rikkaruohomyrkköinä tehoavin konsentraatioin käytettäessä, joten näitä voidaan käyttää ruohomaisten ja leveälehtisten rikkaruohojen torjuntaan viljeltyjen kasvien kasvupaikoilla.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä suihkutettiin eri annoksin ruukkuihin, joihin oli kylvetty merkittävien rikkaruohojen siemeniä. Tämän käsittelyn jälkeen koeruukut pantiin kasvihuoneeseen ja yhdisteiden teho arvioitiin eri aikojen kuluttua aplikoinnista tavanomaisen EWRC-kaavan mukaisesti.

BOLLE'n arviointikaava (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92 - 94).

Arvioluku	Tuhovaikutus prosentteina	
	Rikkaruohoista	Viljellyistä kasveista
1	<u>100</u>	<u>0</u>
2	97,5 - < 100	> 0 - 2,5
3	95 - < 97,5	> 2,5 - 5
4	90 - < 95	> 5 - 10
5	85 - < 90	> 10 - 15
6	75 - < 85	> 15 - 25
7	65 - < 75	> 25 - 35
8	32,5 - < 65	> 35 - 67,5
9	0 - < 32,5	> 67,5 - 100

Lopullinen arviointi noin 4 viikkoa käsittelyn jälkeen osoitti, että keksinnön mukaisilla yhdisteillä on erittäin tehokas rikkaruohomyrkkövaikutus moniin taloudellisesti tärkeisiin vahinkoruohoihin ja niillä voidaan kentällä tavallisesti käytetyin annoksin torjua erittäin hyvin myös kaksisirkkaisia rikkaruohoja. Vertailuaineina käytettiin erilaisia fosforihappo-estereitä (A - D).



Keksinnön mukaiset yhdisteet olivat sekä vahinkoruohoihin kohdistuvan rikkaruohomyrkkövaikutuksen että leveälehtisiin rikkaruohoihin kohdistuvan huomattavan sivuvaikutuksen osalta näitä parempia (taulukot Ia ja Ib).

Taulukko Ia

Ennen taimelle nuosua suoritettun käsittelyn tuhovaikutus rikkaruohoihin.

Tutkittu yhdiste (esimerkki n:o)	Annos kg/ha	Alopecurus	Setaria	Poa annua	Poa trivialis	Lolium	Echinochloa
8	2,5	2	1	1	1	1	1
	0,6	7	5	4	1	7	6
25	2,5	1	1	1	1	1	1
	0,6	6	5	2	1	2	1
26	2,5	1	1	1	1	1	1
	0,6	5	2	1	1	1	2
28	2,5	2	1	1	1	1	1
	0,6	8	1	3	3	7	2
A	2,5	4	1	1	1	8	1
	0,6	8	2	2	3	9	1
B	2,5	4	3	1	1	8	4
	0,6	8	7	8	5	9	8
C	2,5	2	1	1	1	8	1
	0,6	8	8	8	1	9	7
D	2,5	9	2	6	4	8	3
	0,6	9	8	9	7	9	8
2	2,5	1	1	1	1	1	1
9	2,5	1	1	1	1	1	1
54	2,5	1	1	1	1	1	1
55	2,5	1	1	1	1	1	1
10	2,5	1	1	1	1	1	1
17	2,5	1	1	1	1	1	1
66	2,5	1	1	1	1	1	1
24	2,5	1	1	1	1	1	1
25	2,5	1	1	1	1	1	1
27	2,5	1	1	1	1	1	1
68	2,5	1	1	1	1	1	1
69	2,5	1	1	1	1	1	1
62	2,5	1	1	1	1	1	1
73	2,5	1	1	1	1	1	1
74	2,5	1	1	1	1	1	1
75	2,5	1	1	1	1	1	1
88	2,5	1	1	1	1	1	1
89	2,5	1	1	1	1	1	1
91	2,5	1	1	1	1	1	1

Taulukko Ib

Ennen taimelle nousua suoritetun käsittelyn tuhovaikutus leveälehtisiin rikkaruohoihin.

Tutkittu yhdiste (esimerkki n:o)	Annos kg/ha	Galium	Chenopodium	Chrysanthemum	Stellaria	Amaranthus
8	2,5	8	6	1	1	1
	0,6	9	8	8	8	5
25	2,5	4	4	1	1	1
	0,6	7	8	6	9	5
26	2,5	1	1	2	1	1
	0,6	8	6	8	8	2
28	2,5	8	2	5	1	1
	0,6	9	7	9	8	8
A	2,5	9	8	8	9	9
	0,6	9	9	9	9	9
B	2,5	8	8	8	3	7
	0,6	9	9	9	8	9
C	2,5	7	8	8	8	6
	0,6	9	9	9	9	9

Keksinnön mukaisia aineita kokeiltiin myös viljeltäviin kasveihin vastaavalla tavalla kuin edellä selitetty. Kuten taulukosta II voidaan havaita, lukuisat maatalouden ja puutarhatalouden kannalta tärkeät viljeltävät kasvit säilyvät annostusten ollessa 0,6 - 2,5 kg/ha. Torjuttavissa ovat mm. myös esim. Alopecurus ja Galium viljan yhteydessä, Echinochloa maissin yhteydessä, Seraria soijan tai puuvillan yhteydessä.

Taulukko II

Ennen taimelle nousua suoritettun käsittelyn vaikutus viljeltyihin kasveihin.

Tutkittu yhdiste (esi- merkki n:o	Annos kg/ha	Vehnä	Riisi	Sokerijuuri- rikas	Rapsi	Kurkku	Soija	Salko- papu	Puu- villa	Tomaatti	Porkka- na	Maissi
8	2,5	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
25	2,5	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	3
	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
26	2,5	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	3
	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
28	2,5	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	3
	0,6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tuhoava vaikutus lehtikirvovoihin osoitettiin seuraavalla koejärjestelyllä:

Mustan papulehtikirvan (*Doralis fabae*) saastuttamat härkäpapukasvit (*Vicia faba*) suihkutettiin suihkejauhekonsentraattien vesisuspensioilla, jotka sisälsivät taulukossa IV ilmoitetut määrät vaikutusaineita, vettävaluviksi. Kasvit sijoitettiin 22°C:n lämpöiseen kasvihuoneeseen.

T a u l u k k o III:

Preparaatti esimerkistä	Ruiskutusliemen väkevyys, paino-%	Kuolleisuus-% 3 vrk:n kuluttua
37	0,0125 0,006	100 70
13	0,003	100
14	0,0125	90
2	0,006 0,003	100 90
16	0,006 0,003	100 50
1	0,0125 0,006	100 80
22	0,0125	100
32	0,025	100
36	0,025	100
41	0,006	100
42	0,003	100
46	0,05	100
49	0,025	100
50	0,006	100
51	0,006	100
52	0,025	100
56	0,0125	100
58	0,0125	100
59	0,0125	100
63	0,006	100
69	0,0125	100
70	0,006	100
71	0,0125	100
73	0,025	100
75	0,0125	100
79	0,0125	100
86	0,0125	100
88	0,0125	100
91	0,003	100
92	0,025	100
93	0,0125	100
99	0,0125	100
100	0,025	100

Yhtä tehokkaiksi osoittautuivat samalla tavalla koestettuina myös esimerkkien 18, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 17, 20 yhdisteet.

Pölymäinen valmiste sekoitettiin maan kanssa, joka oli sukkulamatoilajin *Meloidogyne incognita* saastuttama. Sen jälkeen tapahtui täyttö ruukkuihin ja tomaattien istutus näihin. Kasvien oltua 4 viikkoa 25°C:ssa ja ilman kosteuden ollessa tämän ajan 70 %, rakkojen lukumäärät ilmoitettiin seuraavan kaavan mukaisesti:

Arviointikaava:

<u>Rakkulaa/kasvi</u>	<u>Lukuarvo</u>
0	1
1 - 2	2
3 - 5	3
6 - 10	4
11 - 20	5
21 - 40	6
41 - 80	7
81 - 150	8
150	9

Taulukossa IV on esitetty seuraavien preparaattien tehokkuus.

Taulukko IV

Tutkittu yh- Vaikutusaineannos Lukuarvo
diste (esi- kg/ha
merkki n:o)

1	20	1
	10	1
	5	2
35	20	1
	10	3
2	40	1
	20	2
	10	4
21	5	1
12	5	2
8	5	1
25	5	1
7	10	1
19	10	1
	5	2
18	10	1
4	20	1
	10	1
5	20	1
	10	3
6	20	1
	10	3
20	20	2
29	20	1
33	20	1
28	40	1
	20	2
102	10	1
24	10	1
	5	2
57	2	1
70	10	2
72	10	1
77	20	1
78	20	1
Käsittelemätön näyte		9

Puuvillaluteet (*Oncopeltus fasciatus*) ruiskutetaan ruiskutusjauhekonsentraattien vesilaimennuksilla, jotka sisältävät taulukossa V ilmoitetut määrät kulloinkin käytettyä keksinnön mukaista yhdistettä, vettävaluviksi. Sen jälkeen luteet pannaan ilmanläpäisevillä kansilla varustettuihin, huoneen lämpötilassa oleviin säiliöihin. Tulokset on koottu taulukkoon V:

Taulukko V

Tutkittu yh- Ruiskutusliemen
diste (esi- väkevyys, paino-% Kuolleisuus-% 5 vrk:n kuluttua
merkki n:o)

5	0,0125	100
	0,006	30
10	0,0125	100
	0,006	70
21	0,0125	100
	0,006	50
25	0,0125	100
	0,006	20
27	0,0125	100
	0,006	60
6	0,025	100
	0,0125	85
8	0,006	100
	0,003	60
12	0,025	100
	0,0125	80
23	0,025	100
	0,0125	70
30	0,025	100
	0,0125	70
48	0,025	100
51	0,025	100
55	0,025	100
54	0,025	100
62	0,025	100
68	0,025	100
69	0,025	100
86	0,025	100
88	0,0125	100
89	0,0125	100
91	0,006	100
100	0,025	100

Keksinnön mukaiset valmisteet sisältävät kaavan I mukaisia vaikutusaineita yleensä 2 - 95 paino-%. Niitä voidaan käyttää kostuvina jauheina, emulgoitavina väkevöitteinä, ruiskutettavina liuoksina, pölytteinä tai rakeina tavanomaisissa valmisteissa.

Kostuvat jauheet ovat veteen tasaisesti dispergoituvia preparaatteja, jotka vaikutusaineen ohella sisältävät paitsi laimennusaineita tai neutraaleja aineita myös kostutusaineita, esim. polyoksietyloituja alkyylifenoleja, polyoksietyloituja oleyyli- tai stearyyliamiineja, alkyyli- tai alkyylifenyyllisulfonaatteja ja dispergointiaineita, esim. ligniinisulfonihapon natriumsuolaa, 2,2-dinaftyyylimetaani-6,6'-disulfonihapon natriumsuolaa, dibutyylinaftaliinisulfonihapon natriumsuolaa tai myös oleyyylimetyylitauriinihapon natriumsuolaa.

Emulgoituvia väkevöitteitä saadaan liuottamalla vaikutusaine orgaaniseen liuottimeen, esim. butanoliin, sykloheksanoniin, dimetyyliformamidiin, ksyleeniin tai myös korkeammalla kiehuviin aromaattisiin liuottimiin.

Jotta saataisiin syntymään hyviä vesisuspensioita tai -emulsioita lisätään jotakin edellä mainitun sarjan kostutusainetta.

Pölytteitä saadaan jauhamalla vaikutusainetta hienojakoisten kiinteiden aineiden, esim. talkin, luonnonsavimaiden, kuten kaoliinin, bentoniitin, pyrofylliitin tai piimaan kanssa.

Suihkutettavat liuokset, jollaisia on usein kaupan ruiskepurkeissa, sisältävät vaikutusainetta liuotettuna orgaaniseen liuottimeen; näisen ohella niissä on esim. ponneaineena fluori-kloorihiilivetyjen seosta.

Rakeita voidaan valmistaa joko suihkuttamalla vaikutusainetta absorptiokykyiseen, granuloituun neutraaliin aineeseen tai levittämällä vaikutusaineväkevöitteitä liima-aineiden, esim. polyvinyylialkoholin, natriumpolyakrylaatin tai myös mineraaliöljyjen avulla kantaja-aineiden, kuten hiekan, koaliniittien tai granuloidun neutraalin aineen pintaan. Sopivia vaikutusaineita voidaan valmistaa myös tavallisella lannoiterakeiden valmistuksessa käytettävällä tavalla - haluttaessa seoksena lannoitteiden kera.

Kaupan olevien reseptiseosten vaikutusainekonsentraatiot voivat olla erilaisia.

Kostuvien jauheiden vaikutusainekonsentraatio esim. vaihtelee välillä noin 10 - 95 %, loppuosan ollessa edellä mainittuja reseptilisäaineita. Emulgoituvien konsentraattien vaikutusainepitoisuus on noin 10 - 80 %. Pölymäiset seokset sisältävät vaikutusainetta useimmiten 5 - 20 %, suihkutettavat liuokset noin 2 - 20 %. Rakeiden vaikutusainepitoisuus riippuu osittain siitä, onko vaikuttava yhdiste nestemäinen tai kiinteä ja siitä, mitä rakeistusapaineita, täyteaineita jne. käytetään.

Käyttöä varten kaupan olevat konsentraatit laimennetaan haluttaessa tavalliseen tapaan, esim. kostuvien jauheiden ja emulgoituvien konsentraattien ollessa kysymyksessä vedellä. Pölymäisiä ja rakeisia valmisteita samoin kuin suihkutettavia liuoksia ei enää laimenneta ennen käyttöä muilla neutraaleilla aineilla.

Rikkaruohomyrkkyyinä käytettäessä tarvittavat käyttömäärät riippuvat ulkonaisista olosuhteista kuten lämpötilasta, kosteudesta jne. Käytettävä vaikutusainemäärä on yleensä noin 0,1 - 10 kg/ha, lähinnä noin 0,15 - 2,5 kg/ha.

Keksinnön mukaisia vaikutusaineita voidaan yhdistellä muiden rikkaruohomyrkkyyjen, hyönteismyrkkyyjen, punkkimyrkkyyjen ja sukkulamatomyrkkyyjen kanssa. Vaikutusaineiden toisena käyttömuotona ovat niiden seokset lannoitteiden kanssa, jolloin voidaan saada samanaikaisesti lannoitteina ja tuholaismyrkkyyinä toimivia aineita.

Esimerkkejä keksinnön mukaisista valmisteista

Esimerkki A

Veteen helposti dispergoituvaa kostuvaa jauhetta saadaan sekoittamalla keskenään

25 paino-osaa S(N(3-kloorifenyyli)-N-metyyli-karbamoyylimetyyli-7-O-etyyli-isopropyyliamido-tiofosfonaattia,

64 paino-osaa kaoliinipitoista kvartssia,

10 paino-osaa ligniinisulfonihapon kaliumsuolaa ja

1 paino-osa oleyyylimetyylitauriinihapon natriumsuolaa kostutus- ja dispergointiaineena,

ja jauhamalla seos kankimyllyssä.

Esimerkki B

Pölytettä, joka soveltuu hyvin käytettäväksi rikkaruohotuhoaineena, saadaan sekoittamalla keskenään
 10 paino-osaa S/N(3-kloorifenyyli)-N-metyyli-karbamoyylimetyyli/-
 O-etyyli-isopropyyliamido-tiofosfaattia ja
 90 paino-osaa talkkia,
 ja hienontamalla seos iskumyllyssä.

Esimerkki C

Emulgoitava väkevöite sisältää
 15 paino-osaa S/N(3-kloorifenyyli)-N-metyyli-karbamoyylimetyyli/-
 O-etyyli-isopropyyliamido-tiofosfaattia,
 75 paino-osaa sykloheksanonia ja
 10 paino-osaa oksietyloitua nonyyllifenolia (10 AeO) (emulgaattori).

Esimerkki D

Granulaatissa on noin 2 - 15 paino-osaa S/N(3-kloorifenyyli)-N-metyyli-karbamoyylimetyyli/-O-etyyli-isopropyyliamido-tiofosfaattia ja noin 90 paino-osaa inerttejä granulaattikantajaineita, kuten attapulgiittia, hohkakiyigranulaattia ja kvartsihiekkää.

Valmistusesimerkit

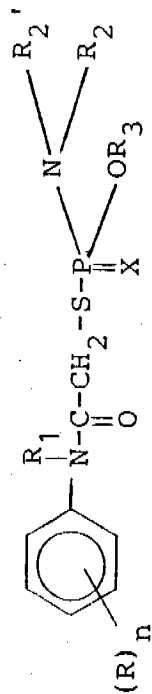
Liuokseen tai suspensioon, jossa on 0,10 - 0,11 moolia kaavan III mukaisen fosforiyhdisteen ammoniumsuolaa ($R_5 = \text{SNH}_4$) 200 ml:ssa glykolidimetyylieetteriä lisättiin huoneen lämpötilassa sekoittaen 0,1 moolia kaavan II mukaista klooriasetaniliidia ($R_4 = \text{Cl}$). Sekoitettiin noin 3 - 5 tuntia 50°C :n lämpötilassa, erottunut suola suodatettiin pois vakuuissa, suodos laimennettiin noin 400 ml:lla bentseeniä, orgaaninen faasi pestiin perusteellisesti vedellä ja kuivattiin natriumsulfaatilla. Liuottimen tislauksen jälkeen menetelmän mukaiset tuotteet jäivät jäljelle öljyinä, jotka osittain kiteytyivät hierrettäessä.

Menetelmä on toteutettavissa vastaavin saannoin myös käyttämällä glykolidimetyylieetterin asemesta pienimolekyyllisiä alifaattisia ketoneja, kuten asetonia tai metyylietyyliketonia, alkoholeja, kuten metanolia, etanolia tai isopropanolia, estereitä, kuten etikkaesteriä, asetonitriiliä, dimetyyliformamidia, eettereitä, kuten dioksaania tai tetrahydrofuraania, kloorattuja hiili-

vetyjä, kuten kloroformia tai tetrakloorimetaania, tai vettä. Reaktiolämpötilat ovat tällöin 0° :n ja liuottimen kiehumispisteen välillä.

Edellä esitetyllä menetelmällä saatiin seuraavassa taulukossa esitettyjä kaavan I mukaisia yhdisteitä, joiden kokoomukset vahvistettiin alkuaineanalyysin ja joita on luonnehdittu taitekertoimen ja/tai sulamispisteen avulla:

Taulukko

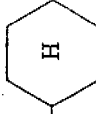


Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁	R ₂ '	R ₂	R ₃	X	Sulamispiste tai taitekerroin
1	H	-CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	-C ₂ H ₅	O	Sp. 67 - 68°C
2	4-F	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	O	²³ n _D 1,5192
3	2-Cl	-CH ₃	-H	CH ₃	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5534
4	2-Cl	-CH ₃	-H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5473
5	2-Cl	-CH ₃	H	CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5513
6	2-Cl	-CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5383
7	3-Cl	-CH ₃	H	CH ₃	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5548
8	3-Cl	-CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5388
9	3-Cl	-CH ₃	H	CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5546
10	3-Cl	-CH ₃	H	C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5410
11	4-Cl	-CH ₃	H	CH ₃	-C ₂ H ₅	O	
12	4-Cl	-CH ₃	H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5413

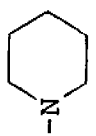
Taulukko (jatkuu)

Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁	R ₂ '	R ₂	R ₃	X	Taitekerroin
13	4-Cl	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	1,5403
14	4-Cl	-C ₄ H ₉ (sek)	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	1,5329
15	4-Cl	-C ₄ H ₉ (sek)	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5316
16	4-Br	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	1,5465
17	4-Br	-CH(CH ₃) ₂	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5412
18	2,3-Cl	-CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	1,5585
19	2,3-Cl	-CH ₃	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5452
20	2,4-Cl	-CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	1,5604
21	2,4-Cl	-CH ₃	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5405
22	2,4-Cl	-CH ₃	-H	-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5542
23	2,4-Cl	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	1,5447
24	2,5-Cl	-CH ₃	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	0	1,5645
25	2,5-Cl	-CH ₃	-H	-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5502
26	2,5-Cl	-CH ₃	-H	-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	1,5597
27	2,5-Cl	-CH ₃	-H	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	1,5474

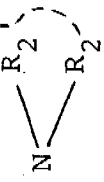
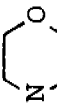
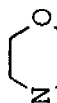
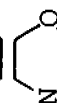
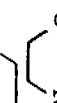
Taulukko (jatkoa)

Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁	R ₂ '	R ₂	R ₃	X	Taitekerroin tai sulamispiste
28	3,4-Cl	-CH ₃	-H	CH ₃	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5620
29	3,4-Cl	-CH ₃	-H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5451
30	3,4-Cl	-CH ₃	-H	C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5495
31	4C(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	-H	CH ₃	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5226
32	4C(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂	-H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5170
33	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	-H	CH ₃	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,4980
34	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	0	²⁶ n _D 1,4935
35	3-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	-H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,4952
36	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (sek)	-H	CH ₃	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,4994
37	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (sek)	-CH ₃	CH ₃	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,4930
38	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (sek)	-H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,4953
39	3-CF ₃	-C ₄ H ₉ (sek)	-H	CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5047
40	4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-H	CH ₃	-CH ₃	0	
41	2-F	-CH(CH ₃) ₂	-H	CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ n _D 1,5171
42	H	H	-H	-C ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	³⁰ n _D 1,5666
43	H	H	-H		-C ₂ H ₅	0	sp. 90 - 93°C

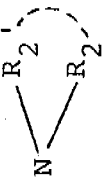
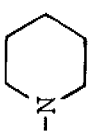
Taulukko (jatkuu)

Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁		R ₃	X	Taitekerroin tai sulamispiste
45	H	H		-C ₂ H ₅	O	²⁹ n _D 1,5568
46	H	CH ₃		-C ₂ H ₅	O	
47	3-CH ₃	C ₃ H ₇ -iso	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	O	²⁹ n _D 1,5236
48	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-C ₄ H ₉ (n)	-C ₂ H ₅	O	sp. 59 - 64°C
49	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁹ n _D 1,5362
50	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-C ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	O	³² n _D 1,5255
51	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	O	²⁹ n _D 1,5375
52	2,5-Cl	-CH ₃	-NH-CH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	S	²⁸ n _D 1,5647
53	4-Cl	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	O	
54	3-Cl	-CH ₃	"	-C ₂ H ₅	O	³⁰ n _D 1,5475
55	3-Cl	-CH ₃		-C ₂ H ₅	O	³⁰ n _D 1,5540
56	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₃	-C ₂ H ₅	O	²⁴ n _D 1,5604

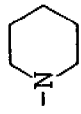
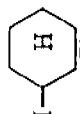
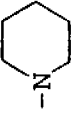
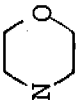
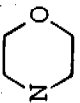
Taulukko (jatkuu)

Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁		R ₃	X	Taitekerroin tai sulamispiste
57	H	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	²⁷ n _D 1,5472
58	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	³² n _D 1,5188
59	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	³⁰ n _D 1,5343
60	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	³² n _D 1,5350
61	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	³² n _D 1,5343
62	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 69 - 71°C
63	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ -iso	-C ₂ H ₅	0	²⁹ n _D 1,5257
64	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	³² n _D 1,5337
65	3-Cl	-CH ₃		-C ₂ H ₅	0	²⁷ n _D 1,555
66	2,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	sp. 90 - 94°C
67	2,4-Cl	-CH ₃		-C ₂ H ₅	0	²⁷ n _D 1,5551

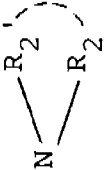
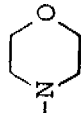
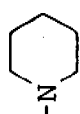
Taulukko (jatkuu)

Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁		R ₃	X	Taitekerroin tai sulamispiste
68	3,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	²⁹ n _D 1,5402
69	3,4-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	³¹ n _D 1,5419
70	3-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	³¹ n _D 1,5350
71	4-Br	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 85 - 86°C
72	2,5-Cl	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 103 - 105°C
73	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 46 - 52°C
74	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	sp. 69 - 71°C
75	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	³² n _D 1,5549
76	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	³² n _D 1,5483
77	4-SCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 81 - 84°C

Taulukko (jatkuu)

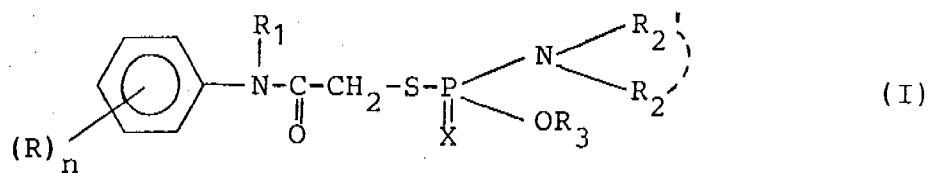
Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁		R ₃	X	Taitekerroin tai sulamispiste
78	2,4-Cl	-CH ₃	-NHCH(CH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ _{n_D} 1,5405
79	2,4-Cl	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	²⁴ _{n_D} 1,5542
80	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH- 	-C ₂ H ₅	0	²⁸ _{n_D} 1,5370
81	3-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-N- 	-C ₂ H ₅	0	³¹ _{n_D} 1,5347
82	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NH- 	-C ₂ H ₅	0	sp. 74 - 75°C
83	4-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-N- 	-C ₂ H ₅	0	³¹ _{n_D} 1,5340
84	4-SCH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉ - _n	-C ₂ H ₅	0	sp. 65 - 67°C
85	4-NO ₂	-CH(CH ₃) ₂	-N- 	-C ₂ H ₅	0	²⁴ _{n_D} 1,5608
86	4-NO ₂	-C ₂ H ₅	-NHC ₄ H ₉ - _n	-C ₂ H ₅	0	sp. 75 - 76°C
87	4-NO ₂	-C ₂ H ₅	-N- 	-C ₂ H ₅	0	²⁷ _{n_D} 1,5620
88	3-NO ₂	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	²⁷ _{n_D} 1,5519
89	3-NO ₂	-CH ₃	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	sp. 86 - 87°C

Taulukko (jatkuu)

Esimerkki n:o	(R) _n	R ₁		R ₃	X	Taitekerroin tai sulamispiste
90	3-NO ₂	-CH ₃		-C ₂ H ₅	0	²⁷ n _D 1,5622
91	3-Cl	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	S	²⁸ n _D 1,5752
92	2,5-Cl	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	S	²⁸ n _D 1,5647
93	2,4,6-Cl	H	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	²³ n _D 1,561
94	2,4,6-Cl	H	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	sp. 55 - 57°C
95	2,4,6-Cl	H	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	sp. 82 - 85°C
96	3,4,5-Cl	H	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 168 - 171°C
97	3,4,5-Cl	H	-NH-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	0	sp. 119 - 121°C
98	3,4,5-Cl	H	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	sp. 93 - 96°C
99	3,4,5-Cl	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	0	sp. 84 - 87°C
100	3,4,5-Cl	-CH ₃	-NHC ₄ H ₉ -n	-C ₂ H ₅	0	²³ n _D 1,5594
101	2-CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		-C ₂ H ₅	0	²⁸ n _D 1,5360
102	H	-CH(CH ₃) ₂	-NH-C ₃ H ₇ (n)	-C ₂ H ₅	S	sp. 76 - 78°C

Patenttivaatimukset:

1. Kasvinsuojeluaineina käytettävät uudet tiofosfori-happoesteriamidit, joiden kaava on



jossa R merkitsee samoja tai erilaisia substituentteja, jotka ovat halogeeni, (C₁-C₄)-alkyyli, (C₁-C₃)-halogeenialkyyli, NO₂ tai SCH₃,

n = 0 tai kokonaisluku 1 - 3,

R₁ = vety tai (C₁-C₆)-alkyyli,

R₂' = H tai (C₁-C₆)-alkyyli,

R₂ = (C₁-C₆)-alkyyli, (C₃-C₈)-alkenylyli, (C₅-C₈)-sykloalkyyli, tai

R₂ ja R₂' yhdessä typpiä atomin kanssa muodostavat pyrrolidino-, piperidino-, (C₁-C₂)-piperidino- tai morfolinoryhmän,

R₃ = (C₁-C₄)-alkyyli, ja

X = happi tai rikki.

2. Rikkaruohomyrkyt, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät vaikuttavana aineena tietyn määrän kaavan I mukaisista yhdistettä.

3. Kasvinsuojeluaineina käytettävät hyönteis- ja punkki-myrkyt, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät vaikutusaineena tietyn määrän kaavan I mukaista yhdistettä.

4. Kasvinsuojeluaineina käytettävät sukkulamatomyrkyt, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät vaikuttavana aineena tietyn määrän kaavan I mukaista yhdistettä.

5. Kaavan I mukaisten yhdisteiden käyttö ei-toivotun kasvillisuuden torjuntaan.

6. Kaavan I mukaisten yhdisteiden käyttö tuhohyönteisten ja -punkkien torjuntaan.

7. Kaavan I mukaisten yhdisteiden käyttö kasvipatogeenisten sukkulamatojen torjuntaan.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland (DE) H 2034482 , 2035 074 , 2037 855 ,

~~Sveitsi - Schweiz~~ 2231 412 , 2240 032 (COF # 9/24)

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

4.7.1983

Niklas Hartig

Allekirjoitus