



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** **57044**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti julkaisu 12.05.1980
Patent meddelat

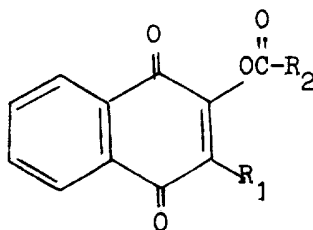
(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ A 01 N 31/06

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	753147
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	10.11.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	10.11.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	11.05.77
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.02.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

- (71) E.I. du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, Delaware 19898, USA(US)
- (72) Russell Frank Bellina, Wilmington, Delaware, Dennis Lynn Fost, Wilmington, Delaware, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Punkkien ja kirvojen torjuntaan soveltuva seos - Blandning lämplig för bekämpning av kvalster och bladlöss

Tämän keksinnön kohteena on punkkien ja kirvojen torjuntaan soveltuva seos, jota voidaan levittää suojattavalle kohteelle, joka on esimerkiksi omenapuu, sitruunapuu, persikkapuu, puuvillapensas, maapähkinä tai papu, kasvuajan aikana.

Keksinnön mukaiselle seokselle on tunnusomaista, että se sisältää yhdisteen, jonka kaava on



57044

jossa R_1 on 8-14, edullisesti 11-14 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka on joko haarautunut, syklinen tai suoraketjuinen, ja R_2 on 1-6 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka on joko haarautunut tai suoraketjuinen, edullisesti metyyli- tai etyyli-ryhmä, tai 3-6 hiiliatomia sisältävä sykloalkyyliryhmä, sekä paraffiiniöljyä.

Joitakin 2-alkyyli-3-hydroksi-1,4-naftokinoni-karboksyylihappoja ja niiden vastaavia esteriyhdisteitä tunnetaan US-patenteista 2 553 647 ja 2 553 648. Näillä yhdisteillä ilmoitetaan olevan malaria-infektioita aiheuttavia organismeja torjuva vaikutus.

Nakanishi et al.:n julkaisu J. Am. Chem. Soc. 1952, 3910-3915 kuvaa 2-alkyyli-3-hydroksi-1,4-naftokinonin vastaavaa undekyyliyhdistettä. Yhdisteen käyttöä ei selosteta.

Nyt on keksitty, että kaavan I mukaiset uudet yhdisteet ovat punkkimyrkkyjä ja kirvamyrkkyjä. Se tarkoittaa, että kun tehokas määrä näitä yhdisteitä saataan kosketukseen punkkien tai kirvojen kanssa, nämä tuholaiset kuolevat. Yhdisteet ovat näin ollen käyttökelpoisia suojeltaessa kasveja ja eläimiä punkkien tai kirvojen aiheuttamilta vahingoilta.

Suosittuja synteesinsä helppouden ja suuren punkkia ja kirvoja tappavan vaikutuksen ansiosta ovat ne kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa R_1 on 11-14 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka on joko haarautunut tai suoraketjuinen, edullisimmin suoraketjuinen, ja R_2 on 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä. Seuraavat yhdisteet ovat erityisen suosittuja niiden korkean punkkeja ja kirvoja tappavan vaikutuksen ansiosta:

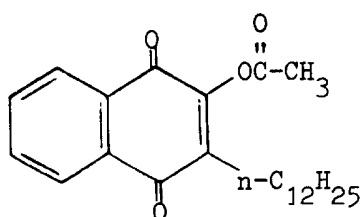
3-asetoksi-2-n-tetradekyyli-1,4-naftokinoni,
 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoni,
 3-propionyylioksi-2-n-tetradekyyli-1,4-naftokinoni,
 2-n-dodekyyli-3-propionyylioksi-1,4-naftokinoni,
 3-syklopropyylikarbonyylioksi-2-n-tetradekyyli-1,4-naftokinoni,
 3-butyryylioksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoni,
 2-n-dodekyyli-3-isobutyryylioksi-1,4-naftokinoni,
 3-syklopropyylikarbonyylioksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoni ja
 3-butyryylioksi-2-n-tetradekyyli-1,4-naftokinoni.

Keksinnön mukainen seos sisältää edullisesti 5 painoprosenttia paraffiiniöljyä. Paraffiiniöljyllä tarkoitetaan paraffiiniöljyfraktiota, jonka saybolt-viskositeetti on 56-106 sek 37°C:ssa (nk. "Superior oil", ks. Chapman et al. J. Econ. Ent., 1962, 55:737-143).

Kaavan I mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa jo aiemmin mainitun artikkelin J. Am. Chem. Soc. sekä US-patenttien n:o 2 553 647 sekä 2 553 648 menetelmien mukaisesti. Synteesin viimeinen vaihe voidaan myös saattaa loppuun käsittelemällä vastaava 2-alkyyli-3-hydroksi-1,4-naftokinoni happokloridilla tai happoanhydridillä ainakin yhden ekvivalentin amiinin, kuten pyridiini tai trietyyliamiini, ollessa liuotettuna reaktioseokseen. Seuraavat esimerkit esitetään tämän menetelmän kuvaamiseksi.

Esimerkki 1

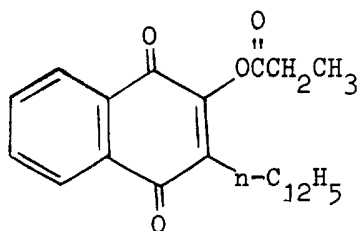
3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinonin valmistaminen



Seosta, jossa oli 2,0 osaa 2-n-dodekyyli-3-hydroksi-1,4-naftokinonia, 0,81 osaa trietyyliamiinia, 0,63 osaa asetyylikloridia ja 50 osaa metyleenikloridia, sekoitettiin huonelämpötilassa 30 tunnin ajan. Muodostuneen seoksen annettiin jakaantua metyleenikloridifaasiin ja vesifaasiin. Metyleenikloridifaasi erotettiin, kuivattiin magnesiumsulfaatilla ja haihdutettiin alennetussa paineessa. Jäännös kiteytettiin petrolieetterillä (kiehumispiste 30-60°), jolloin saatiin 1,2 osaa 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinonia, sp. 57-58°C.

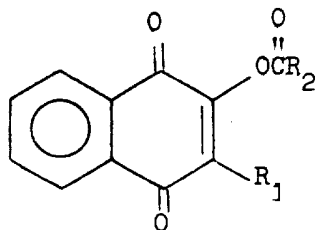
Esimerkki 2

2-n-dodekyyli-3-propionyylioksi-1,4-naftokinonin valmistaminen

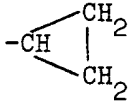


Seosta, jossa oli 4,0 osaa 2-n-dodekyyli-3-hydroksi-1,4-naftokinonia, 4,4 osaa propionihapon anhydridiä ja 50 osaa pyridiiniä sekoitettiin huonelämpötilassa 16 tuntia. Muodostunutta seosta haihdutettiin alennetussa paineessa pyridiinin poistamiseksi. Jäännös kiteytettiin metanolilla, jolloin saatiin 2,9 osaa 2-n-dodekyyli-3-propionyylioksi-1,4-naftokinonia, sp. 42-44°C.

Analogisella tavalla voidaan valmistaa seuraavia yhdisteitä:



R_1	R_2	Sulamispiste tai taitekerroin
$-n-C_8H_{17}$	$-n-C_3H_7$	
$-n-C_9H_{19}$	$-C_2H_5$	
$-n-C_{11}H_{23}$	$-CH_3$	51-53°C
$-n-C_{11}H_{23}$	$-CH_2CH_3$	n_D^{25} 1,5209
$-n-C_{11}H_{23}$	$-CH_2CH_2CH_3$	n_D^{25} 1,5131
$-n-C_{11}H_{23}$	$-CH(CH_3)_2$	n_D^{25} 1,5155
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	57-58°C
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_3$	42-44°C
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_2CH_3$	n_D^{25} 1,5120
$-n-C_{13}H_{27}$	$-CH_3$	
$-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C_9H_{19}$	$-CH_3$	
$-(CH_2)_9-CH(CH_3)_2$	$\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$	
$-(CH_2)_4-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$	$-CH_2CH_3$	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}$	$-CH_3$	
$-n-C_{14}H_{29}$	$-CH_3$	62-63°C
$-n-C_{12}H_{25}$	$-CH(CH_3)_2$	n_D^{25} 1,5157
$-n-C_{10}H_{21}$	$-CH_3$	
$-n-C_{14}H_{29}$	$-CH_2CH_3$	52-53°C
$-n-C_{14}H_{29}$	$CH_2CH_2CH_3$	40-41°C
$-n-C_{14}H_{29}$	$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ -CH \\ \\ CH_2 \end{array}$	65-67°C

R_1	R_2	Sulamispiste tai taitekerroin
$-n-C_{12}H_{25}$		59-61 °C
$-n-C_{12}H_{25}$		50-52 °C
$-n-C_{12}H_{25}$		
$-n-C_{12}H_{25}$	$-(CH_2)_4CH_3$	$n_D^{25} 1,5133$
$-n-C_{12}H_{25}$	$-C(CH_3)_3$	$n_D^{25} 1,5133$

Kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää punkkien torjuntaan sekä kasvien että eläinten suojelemiseksi näiden tuhoeläinten aiheuttamilta vahingoilta. Täsmällisemmin sanottuna hedelmiä, peltokasveja, vihanneksia ja koristekasveja, samoinkuin lintuja ja muita lämminverisiä eläimiä, ihmiset mukaanluettuina, voidaan myös suojata.

Punkkien joutuessa kosketukseen kaavan I mukaisten yhdisteiden kanssa, ärtyvät ne välittömästi ja jättävät alueen, tai ne kuolevat, mikäli ne ovat saaneet riittävän suuren annoksen. Useimmat kasvit ja eläimet kykenevät sietämään pientä punkkimäärää ilman näkyvää vastareaktiota, mutta tuholaisien lisääntymiskapasiteetti on yleensä valtava. Usein punkkipopulaatiot kasvavat nopeasti, jolloin niiden määrä helposti ylittää syöpäläisten ja ryöstöhyökkäyksien vastaisen torjumiskyvyn. Punkkien nopean lisääntymisen havaitessaan viljelijöiden on välittömästi ryhdyttävä toimenpiteisiin estääkseen taloudellisesti tärkeille kasveille tapahtuvat haitat. Tällöin tarvitaan menetelmä punkkien lisääntymisen välittömäksi vähentämiseksi, jotta tällä tavalla ehkäistäisiin tärkeille kasveille tai eläimille tapahtuvat haitat.

Vastaavasti ovat kaavan I mukaiset yhdisteet myöskin käyttökelpoisia kirvoja vastaan, ja niitä voidaan käyttää hedelmien, pelto- ja vihannekasvien, koristekasvien, ja muiden kasvien suojaamiseksi kirvojen hyökkäykseltä. Kun näitä levitetään kirvoille tai kirvojen vaivaamaan kohtaan, tuholaiset kuolevat tai katoavat kasveilta.

Keksinnön mukainen seos on hyvin tehokas, joten tarvitaan erittäin pieniä määriä aktiiviyhdistettä punkkeja ja kirvoja tappavan aktiviteetin aikaansaamiseksi;

lisäksi yhdisteet eivät huuhtoudu lehdiltä välittömästi sateen vaikutuksesta. Niillä ei ole minkäänlaista leppäkerttusukuisia kuoriaisia haittaavaa vaikutusta, jotka kuoriaiset ovat tärkeitä punkkien ja kirvojen torjujia, ja yhdisteet hajaan-
tuvat nopeasti ympäristöön. Yhdisteet ovat myöskin tehokkaita fosforiyhdisteitä
kestäviä punkkilajeja vastaan.

Punkkeja tai kirvoja tappavan vaikutuksen aikaansaamiseen tarvittavan
yhdisteen määrä riippuu kyseisestä tilanteesta. Pääatettaessa käytettävän kemikaa-
lin määrästä ovat huomioonotettavia tekijöitä kyseinen yhdiste, kyseinen torjut-
tava punkkilaji, sääolosuhteet, kasvilaji, kasvien kehitysvaihe, ruiskutettavan
aineen määrä, populaation aiheuttamat vahingot, sekä suihkutuksien välinen aika.
Kasvien suojelemiseksi saattaa niin vähän kuin 5 ppm:ää aktiivista aine-osaa
suihkutettavassa liuoksessa sisältävät liuokset tai suspensiot osoittautua tehok-
kaaksi tiettyjen olosuhteiden vallitessa. Peltoja suihkutettaessa ja suuria määriä
käytettäessä ovat kuitenkin 40-4 000 ppm aktiivista ainetta sisältävät suihkutet-
tavat vesiliuokset yleensä käyttökelpoisia. Edulliset ovat 80-1 000 ppm:ää sisäl-
tävät suspensiot, ja edullisimmin ne sisältävät 150-500 ppm:ää. Pinta-alan ollessa
lähtökohtana on hyväksyttävä määrä yleensä 0,03-15 kg/ha, edullisesti 0,06-8 kg/ha,
ja edullisimmin 0,1-4 kg/ha. Puutarhakäytössä suihkuttamista jatketaan, kunnes
katoaminen on todettu.

Tämän keksinnön mukaisten seosten sekoittaminen muiden maanviljelyksessä
käytettävien tuholaismyrkkyjen tai apuaineiden kera saattaa olla suotavaa tai
hyödyllistä. Tämän kaltaiset seokset lisäävät usein suihkutuksen tehokkuutta
punkkien suhteen, sekä laajentavat torjuntamahdollisuuksia käsittämään muita tuho-
laisia kuten hyönteisiä, sieniä, nematodeja tai bakteereja. Suihkutusöljynä käy-
tettävän puhdistetun paloöljyn tai muun korkealaatuisen öljyn ja aineen seoksen
teho punkkeihin on osoittautunut aineosien yhteenlaskettua tehoa suuremmaksi.
Muihin, kaavan I mukaisten yhdisteiden kanssa leveämpi-spektrisen aktiviteetin
aikaansaamiseksi sekoitettaviin tuholaismyrkkyyhin sisältyvät:

"diazinon", eli	0,0-dietyyli-0-(2-isopropyli-4-metyyli-6-pyrimidyyli)- fosforotioaatti,
"disulfoton", eli	0,0-dietyyli S-2-(etyylitio)etyylifosforoditioaatti,
"phorate", eli	0,0-dietyyli S-(etyylitio)metyylifosforoditioaatti,
"oxamyl", eli	S-metyyli 1-(dimetylikarbamoyyli)-N-[metylikarbamoyyli]- oksi/tioformimidaatti,
"methomyl", eli	S-metyyli N-(metylikarbamoyylioksi)tioasetimidaatti,
"benomyl", eli	1-butyylikarbamoyyli-2-bentsimidatsolikarbamiinihappo- metyyliesteri,
"captan", eli	N-triklorometyylitioftalimidi,
"maneb", eli	etyleenibisdiokarbamiinihapon mangaanisuola,
"carboxin", eli	5,6-dihydro-2-metyyli-1,4-oksatiini-3-karboksanilidi, ja
"streptomycin", eli	2,4-diguanidino-3,5,6-trihydroksisykloheksyyli-5-deoksi- 2-o-(2-deoksi-2-metyyliamino- α -glykopyranosyyli)-3- formyyli-pentofuranosidi.

Yhdisteet ovat erityisen sopivia elävien kasvien, kuten hedelmiä kantavien puiden, pähkinöitä kantavien puiden, koristepuiden, metsänpuiden, vihanneskasvien, puutarhakasvien (koristekasvien, pienhedelmä- ja marjakasvien) sekä vilja- ja siemenkasvien suojelemiseksi. Omenapuut, persikkapuut, puuvilla, sitruspuit, pavut sekä maapähkinät ovat erityisen alttiita punkki- ja kirva vahingoille, ja näitä kasveja voidaan suojata käyttämällä tämän keksinnön mukaisia yhdisteitä. Jotta varmistettaisiin torjuminen koko kasvuaikaksi (so. kesäkuusta elokuuhun pohjoisella pallonpuoliskolla) voidaan suorittaa useita ruiskutuksia määrääjoin.

Useita punkkilajia on torjuttavissa käyttämällä tämän keksinnön mukaisia seoksia. Seuraavassa luettelo tyypillisistä herkistä punkeista ja niiden aiheuttamista vahinkotyypeistä: *Panonychus ulmi* (euroopan punapunkki) ja *Tetranychus urticae* (kaksitäpläinen punkki), joita yleisesti kutsutaan "puutarhapunkeiksi", ja jotka hyökkäävät monenlaisiin herkkiin puulajeihin kuten omena-, päärynä-, kirsikka-, luumu-, ja persikkapuihin; *Tetranychus atlanticus* (Atlantti- tai mansikkapunkki), *T. cinnabarinus* (karmiini hämähäkipunkki) ja *T. pacificus* (Tyynen valtameren punkki); jotka hyökkäävät puuvillan sekä monien muiden viljelykasvien kimp- puun *Paratetranychus citri* (sitruunapunkki) ja muihin sitruskasveihin hyökkäävät punkit; *Phyllocoptruta oleivora*, joka aiheuttaa sitrusruostetta; *Bryobia praetiosa* (apilapunkki), joka hyökkää apilaan, luserniin ja muihin viljelyskasveihin; ja *Aceria neocynodomis*, joka hyökkää ruoholajien sekä muiden kasvien kimppuun.

Tämän keksinnön mukaisilla seoksilla torjuttavia kirvoja ovat musta papu- kirva, *Aphis fabae*; vihreä persikkakirva, *Myzus persicae*; omenakirva, *Aphis pomi*; vaaleanpunainen omenakirva, *Annezphis roseus*; perunakirva, *Macrosiphum euphorbiae*; vihreä lude, *Toxoptera graminum*; kaalikirva, *Byevicornye byassiere* sekä vihreä sitruskirva, *Aphis spiraecola*.

Keksinnön mukaiset seokset voidaan valmistaa tavanomaisin menetelmin. Näihin seoksiin kuuluvat jauheet, rakeet, helmet, liuokset, suspensiot, emulsiot, kos- tutettavat jauheet, emulsioitavat konsentroidut liuokset jne. Useita näistä voidaan käyttää sellaisenaan. Suihkutettavia valmisteita voidaan liuottaa väliaineisiin ja käyttää muutamasta litrasta aina useaan m³/ha vaihtelevina laimennuksina. Erit- täin voimakkaita perusseoksia yleensä laimennetaan ennen käyttöä. Seokset sisältä- vät 1-99 paino-% aktiivista aineosaa ja ainakin yhden aine-osan seuraavista: a) noin 0,1-20 % pinta-aktiivista ainetta sekä b) noin 5-99 % kiinteää tai nestemäistä liuotinta. Tarkemmin ne sisältävät seuraavia aine-osia suunnilleen seuraavissa suhteissa:

Taulukko 1

	Aktiivinen aine-osa	Liuotin (liuottimet)	Pinta-aktiivinen aine (aineet)
Kostutettavat jauheet	20-90	0-74	1-10
Öljysuspensiot, emulsiot (emul- sioitavat tiivisteet mukaanluet- tuina), liuokset	5-50	40-95	0-15
Vesisuspensiot	10-50	40-84	1-20
Jauheet	1-25	70-99	0-5
Rakeet & helmet	1-95	5-99	0-15
Erittäin voimakkaat koostumukset	90-99	0-10	0-2

Seokset voivat luonnollisesti sisältää suuremman tai pienemmän määrän aktiivista aine-osaa, tarkoitettusta käytöstä, sekä yhdisteen fysikaalisista ominaisuuksista riippuen. Korkeammat pinta-aktiivisen aineen ja aktiivisen aine-osan suhteet ovat joissakin tapauksissa suotavia, ja niihin päästään lisäämällä aktiivista ainetta alkuperäiseen koostumukseen tai sekoittamalla sitä säiliöön, jo laimennettuun seokseen.

Tyypillisiä kiinteitä kantoaineita selostetaan kirjassa Watkins et al., "Handbook of insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, N.J. Imukykyisempiä kiinteitä kantoaineita käytetään kosteuttavien jauhojen ja raskaampia kantoaineita jauhojen valmistamiseen. Tyypillisiä nestemäisiä laimennusaineita ja liuottimia selostetaan kirjassa Marsden, "Solvents Guide", 2nd. Edn., Interscience, New York, 1950. Alle 0,1 %:n liukoisuus on edullinen suspensiotiivisteitä valmistettaessa; suspensiotiivisteet ovat edullisesti faasi-separaatiota kestäviä 0°C:ssa. Kirjassa "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Allured Publ. Corp. Ridgewood, New Jersey, kuten myös Sisley and Woodin kirjassa "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publ. Col, Inc., New York, 1964, luetellaan pinta-aktiivisia aineita sekä suositellaan eri käyttötapoja.

Seokset voivat sisältää pieniä määriä muita lisäaineita vaahdon, paakkuuntumisen, korroosion, mikrobiologisen kasvillisuuden ym. vähentämiseksi. Edullisesti aine-osien tulee olla Yhdysvaltojen ympäristösuojelutoimiston hyväksymiä tarkoitettuun käyttöön.

Menetelmät keksinnön mukaisten seosten valmistamiseksi ovat hyvin tunnettuja. Liuokset valmistetaan yksinkertaisesti sekoittamalla yhteen aine-osat. Hienojakoiset koostumukset valmistetaan sekoittamalla yhteen ja tavallisesti jauhamalla

vasaramyllyssä tai kolloidimyllyssä. Suspensiot valmistetaan märkäjauhatuksella (ks. esim. US-patentti 3 060 084). Rakeet ja helmet valmistetaan suihkuttamalla aktiivista ainetta jo valmiille raemaiselle kantoaineelle tai agglomeraatiotekniikkaa käyttämällä (ks. J. E. Browning, "Agglomeration, Chemical Engineering, December 4, 1967, sivu 147 ja Perry'n "Chemical Engineer's Handbook", 4th Ed., McGraw-Hill, N.Y., 1963, sivut 8-59).

Lisäksi viitataan seuraaviin kirjallisuuskohtiin:

US-patentti 3 576 834 (palsta 5, rivi 36 - palsta 7, rivi 70, sekä esimerkit 1-4, 17, 106, 123-140), ja

US-patentti 3 560 616 (palsta 3, rivi 48 - palsta 7, rivi 26, sekä esimerkit 3-9, 11-18), sekä

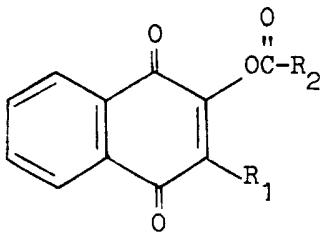
E. Somers, "Formulation", luku 6, kirjassa Torgeson, "Fungicides", Vol. I, Academic Press, New York, 1967.

Edelleen eräs pienessä mittakaavassa erityisen kätevä valmiste on "aerosoli", joka on paineella täytetty sopivaan säiliöön. Aktiivinen aine-osa voi olla suspension, emulsion tai liuoksen muodossa. Liuokset ovat suosittuja sekä valmistamiseksi käyttöhelppoutensa ansiosta. Paine aikaansaadaan käyttämällä alhaisia kiehumispisteitä omaavia nesteitä, kuten propaania tai kloorattua ja tai fluorattua hiilivetyä, tai suhteellisen hyvin liukenevia kaasuja, kuten hiilidioksidia tai typpioksidia. Kloori- ja fluorisubstituoidut hiilivedyt ovat edullisia, koska niillä on voimakas liuottava kyky eivätkä ne syty.

Kaavan I mukaisten yhdisteiden punkkeja tapaavaa vaikutusta kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 3

Koeyksiköt muodostuivat kahdesta kukkaruukusta, jotka molemmat sisälsivät kaksi kaksilehtivaiheessa olevaa ruusupapua. Kasveihin tartutettiin kaksitäpläisiä punkkeja, ja kasveja suihkutettiin kaavan I mukaisten yhdisteiden liuoksilla, kunnes liuosta valui lehdiltä. Liuokset valmistettiin liuottamalla punnittuja määriä aktiivista aine-osaa 10 ml:aan asetonia, jonka jälkeen liuos laimennettiin lopulliseen tilavuuteensa vedellä, joka sisälsi 1:3 000 pinta-aktiivista TREM 014-merkkistä ainetta. (TREM 014 on Nopco Chemical Company:n polyhydrikselle alkoholiesterille käyttämä tavaramerkki). Kuolleisuus arvioitiin kaksi päivää ruiskutuksen jälkeen. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2Yhdisteet

Punkkien kuolleisuus (%)

R_1	R_2	<u>0,005</u>	<u>0,002</u>	<u>0,001</u>	<u>0,0005</u>	<u>0,00025 %:inen</u> <u>liuos</u>
n-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₃		100	100	100	60
n-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ CH ₃	100	100	99	90	56
n-C ₁₂ H ₂₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	100	100	99		
n-C ₁₂ H ₂₅	-CH(CH ₃) ₂	100	100	99		
n-C ₁₁ H ₂₃	-CH ₃	99	98	98	45	26
n-C ₁₁ H ₂₃	-CH ₂ CH ₃	100	92			
n-C ₁₁ H ₂₃	-CH(CH ₃) ₂	100	94	94		
n-C ₁₂ H ₂₅		100	100	100	98	44
n-C ₁₂ H ₂₅	-C(CH ₃) ₃	100	100	-	65	
n-C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₄ CH ₃	100	100	99	93	41
n-C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₅ CH ₃	100	100	-	70	

Esimerkki 4

Paputaimia suihkutettiin liuksella, jossa oli TREM 014:ää (1:3 000), vettä ja 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinonia. Suihkutetut taimet saivat seistä 3 päivää ennen tartuttamista kaksitäpläisillä punkeilla. Tulos arvioitiin 1 ja 11 vuorokauden kuluttua tartuttamisesta.

Suihkutusliuoksen aktiiviainekonsent- raatio (%)	Teho 1 vuorokauden kuluttua	Teho 11 vuorokauden kuluttua
0,01	99 % kuolleita	100 % kuolleita
0,005	90 "	100 "
0,002	58 "	(uusia punkkeja kehittyi)

Esimerkki 5

Paputaimia suihkutettiin liuksella, jossa oli TREM 014:ää (1:3 000), vettä ja 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinonia. Suihkutetut taimet saivat seistä 3 päivää, jonka jälkeen niille satoi 7 mm vettä. Kuivumisen jälkeen taimet tartutettiin kaksitäpläisillä punkeilla. Punkkien kuolleisuus arvioitiin 1 ja 11 vuorokauden kuluttua tartuttamisesta.

Suihkutusliuoksen aktiivivaikeus- raatio (%)	Teho 1 vuorokauden kuluttua	Teho 11 vuorokauden kuluttua
0,01	97 % kuolleita	100 % kuolleita
0,005	94 "	99 "
0,002	42 "	(ei havaittu kuolleita)

Esimerkki 6

Noin 13 cm korkeita siemenestä kasvatettuja omenataimia tartutettiin eurooppalaisilla punapunkteilla, jonka jälkeen taimia suihkutettiin 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinonin vesiliuoksilla, jossa myös oli TREM 014:ää ja vettä suhteessa 1:3 000, kunnes liuosta valui taimista. Punkkien kuolleisuus arvioitiin 2 vuorokautta ruiskutuksen jälkeen.

Suihkutusliuoksen aktiivivaikeus- raatio (%)	Kuolleisuus-%
0,005	100
0,002	100
0,001	100
0,0005	95

Esimerkki 7

Kaksitäpläisillä kirvoilla tartutettuja ruusupapuja suihkutettiin pelkällä 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoniliuoksella, sekä seoksella, jossa oli mainittua liuosta ja 1 % UNICO¹⁾ ruiskutusöljyä. Arvioinnit ovat 3 kokeen keskiarvoja, ja ne tehtiin 3 vuorokauden kuluttua suihkutuksesta. Tuloksista ilmeni, että kun kaavan I mukaisia yhdisteitä käytettiin yhdessä suihkutusesöljyn kanssa saavutettiin tulos, joka oli parempi kuin aine-osien yhteenlaskettu vaikutus.

Yhdiste	Konsentraatio	Kuolleisuus-%
2-asetoksi-3-dodekyyli-1,4-naftokinoni	0,002	100
	0,001	99
	0,0005	86
	0,00025	23
	0,0001	2
2-asetoksi-3-dodekyyli-1,4-naftokinoni + 1 % UNICO ¹⁾ -öljyä suihkutuksessa	0,002	100
	0,001	100
	0,0005	100
	0,00025	97
	0,0001	60
1 % UNICO ¹⁾ suihkutusesöljyä		0

¹⁾ UNICO on Ohion Alliace'ssa sijaitsevan United Co-operatives yhtiön käyttämä tavaramerkki. Tuote on jalostettu raakaöljytiselle, joka sisältää 3 % inerttejä aineosia.

Esimerkki 8

Kaksilehtivaiheessa olevia ruusupapuja suihkutettiin 2-dodekyyli-3-asetoksi-1,4-naftokinoniliuoksilla, joiden konsentraatiot olivat 10, 5 ja 2,5 ppm, kunnes liuosta valui kasveista. Kaksi koesarjaa, joissa jokaisessa oli kaksi koekappaletta kutakin liuosta varten, suoritettiin. Yhdessä koesarjassa tartutettiin koekasvit normaaleilla kaksitäpläisillä punkeilla, ja toisessa sarjassa kasvit tartutettiin metyyliiparationia kestäväällä punkkilajilla. Tulokset esitetään alla, ja ne osoittavat, että metyyliiparationia kestävät punkkilajit ovat yhtä alttiit kuin normaalit punkit tämän keksinnön mukaisille seoksille.

Aktiivisen aine-osan konsentraatio (%)	<u>Punkkien kuolleisuus 48:n tunnin kuluttua (%)</u>	
	Normaalit punkit	Metyyliiparationia kestävät punkit
0,001	100	100
0,0005	80	81

Kaavan I mukaisten yhdisteiden kirvoja tappavia ominaisuuksia kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

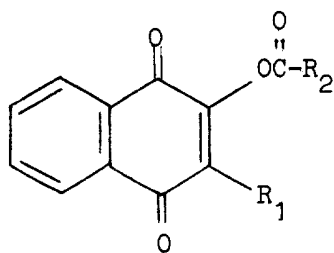
Esimerkki 9

Ruukkuihin istutettuja nasturtium-taimia tartutettiin mustilla papukirvoilla ja suihkutettiin taimien seisoessa pyörivällä alustalla 2-asetoksi-3-dodekyyli-1,4-naftokinonilla, konsentraatioiden ollessa 100, 50 ja 25 ppm. Kuolleisuuslaskennat suoritettiin 72 tuntia ruiskutuksen jälkeen, ja tulokset osoitetaan alla.

Suihkutusliuoksen konsentraatio (%)	Kuolleisuus-%
0,01	100
0,005	100
0,0025	89

Esimerkki 10

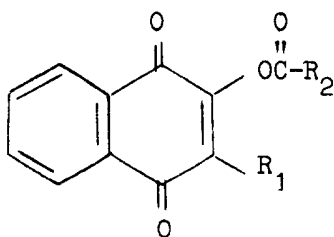
Kaavan I mukaisten yhdisteiden liuoksia suihkutettiin 150 ppm:n konsentraatioina ruukkuihin istutetuille nasturtium-kasveille, jotka oli tartutettu mustilla papukirvoilla. Suihkutusta suoritettiin, kunnes liuosta valui kasveista kädessä pidettävällä "Son-of-a-Gun" (rek.tavaram.) ruiskulla. Suihkutusliuos sisälsi kostutusaineena Du Pont L-144-EDG:tä suhteessa 1:2 000. Kuolleisuuslaskennat suoritettiin 24:n tunnin kuluttua. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.



R_1	R_2	Kirvojen kuolleisuus-%
$C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	100
$C_{14}H_{29}$	$-CH_3$	99
$C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_3$	98
$C_{14}H_{29}$	$-CH_2CH_3$	99
$C_{12}H_{25}$	$-CH(CH_2CH_2CH_3)$	97
$C_{14}H_{29}$	$-CH(CH_2CH_2CH_2CH_3)$	93
$C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_2CH_3$	98
$C_{14}H_{29}$	$-CH_2CH_2CH_3$	87

Esimerkki 11

Kiinanakaalilehdistä leikatuilla laatoilla olevia vihreitä persikkakirvoja suihkutettiin kaavan I mukaisten yhdisteiden asetoniliuoksilla lehtilaattojen ollessa pyöritettävällä suihkutusalustalla. Lehtilaatat pidettiin muuttumattomissa ympäristöolosuhteissa 24 tunnin ajan, jonka jälkeen kuolleisuuslaskenta suoritettiin. Käytetyt konsentraatiot sekä prosenteissa ilmaistu kirvojen kuolleisuus on esitetty seuraavassa taulukossa.



Kirvojen kuolleisuus-%

$\underline{R}_1$	$\underline{R}_2$	<u>0,1</u>	<u>0,05</u>	<u>0,01</u>	<u>0,005 %:inen liuos</u>
$C_{12}H_{25}$	$-CH_3$	100	100	90	86
$C_{14}H_{29}$	$-CH_3$	100	89	85	69
$C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_3$	100	100	94	84
$C_{14}H_{29}$	$-CH_2CH_3$	100	100	98	83
$C_{12}H_{25}$		100	100	88	71
$C_{14}H_{29}$		97	66	80	25
$C_{12}H_{25}$	$-CH_2CH_2CH_3$	100	100	83	75
$C_{14}H_{29}$	$-CH_2CH_2CH_3$	100	100	93	79

Esimerkki 12

Ruiskutettiin Golden Delicious-kääpiöomenapuita 2-asetoksi-3-dodekyyli-1,4-naftokinonia sisältävällä vesiemulsiolla kaupallista ruiskutuskalustoa käyttäen. Ruiskutus suoritettiin 4 kertaa viikon välein, alkaen toukokuun 8 pnä, konsentraation ollessa 3,91, 7,82 sekä 31,28 ml 25-%:ista kaupallista valmistetta/100 l vettä. Kolme päivää viimeisen ruiskutuksen jälkeen suoritetusta laskennasta ilmeni torjumisen olleen erinomainen, kuten alla on osoitettu. Ruiskuttamattomissa vertailupuissa kirvojen lukumäärän keskiarvo oli 573 kappaletta (oksaa kohti).

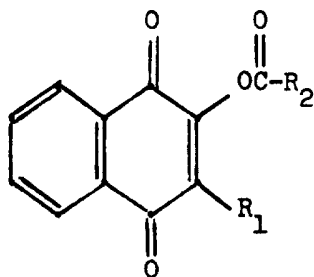
Ruiskutusliuoksen konsentraatio
(ml/100 l)

Omenakirvojen kuolleisuus-%

3,91	93,7
7,82	97,6
31,28	99,8

Patenttivaatimukset:

1. Punkkien ja kirvojen torjuntaan soveltuva seos, jota voidaan levittää suojattavalle kohteelle, joka on esimerkiksi omenapuu, sitruunapuu, persikkapuu, puuvillapensas, maapähkinä tai papu, kasvuajan aikana, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhdisteen, jonka kaava on



jossa R_1 on 8 - 14, edullisesti 11 - 14 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka on joko haarautunut, syklinen tai suoraketjuinen, ja R_2 on 1 - 6 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka on joko haarautunut tai suoraketjuinen, edullisesti metyyli- tai etyyli- tai 3 - 6 hiiliatomia sisältävä sykloalkyyliryhmä, sekä paraffiiniöljyä.

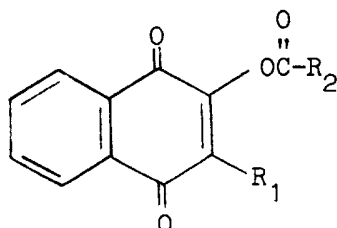
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että siinä mainittu yhdiste on 3-asetoksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että yhdiste on 3-propionyylioksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoni.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että yhdiste on 3-butyryylioksi-2-n-dodekyyli-1,4-naftokinoni.

Patentkrav:

1. Blandning lämplig för bekämpning av kvalster och bladlöss, vilken kan utspridas på föremålet som skall skyddas, vilket är t.ex. äppelträd, citronträd, persikoträd, bomullsbuske, jordnöt eller bönor, under växtperioden, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en förening med formeln



vari R_1 är en alkylgrupp med 8-14, lämpligen 11-14 kolatomer, vilken är antingen förgrenad, cyklisk eller rak, och R_2 är en alkylgrupp med 1-6 kolatomer, vilken är antingen förgrenad eller rak, lämpligen en metyl- eller en etylgrupp, eller en cykloalkylgrupp med 3-6 kolatomer, samt paraffinolja.

2. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda förening är 3-acetoxi-2-n-dodecyl-1,4-naftokinon.

3. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda förening är 2-n-dodecyl-3-propionyloxi-1,4-naftokinon.

4. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda förening är 3-butyryloxi-2-n-dodecyl-1,4-naftokinon.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—