



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

229687
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 25/32

(22) Přihlášeno 25 06 82
(21) (PV 4792-82)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 06 81
(P 31 25 448.9)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 15 11 86

(72)
Autor vynálezu

GHYZCY MIKLOS dr., KOLÍN nad Rýnem, OSTHOFF HEINRICH dr.,
HÜRTH, ETSCHENBERG EUGEN dr., KOLÍN nad Rýnem (NSR)

(73)
Majitel patentu

A. NATTERMANN & CIE GMBH, KOLÍN nad Rýnem (NSR)

(54) Akaricidní prostředek a způsob jeho přípravy

1

Předložený vynález se týká akaricidního prostředku, způsobů jeho přípravy a jeho použití.

Roztoče a pavoukovce nelze hubit většinou insekticidních prostředků běžně používaných k ochraně rostlin a proto vzrůstá v současné době jejich počet a i jejich rozsah. Proto je stále vážná potřeba hledání nových selektivních akaricidních prostředků.

K hubení roztočů se používá mnoho chemických akaricidních prostředků. V mnoha případech se však aplikují tyto akaricidní prostředky na zamořené rostliny ve velkých dávkách, což však může působit toxicky i na rostliny i na okolní prostředí.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že množství akaricidu na hektar ošetřované plochy nutné pro hubení roztočů, lze snížit o 40 až 60 %, a v některých případech až o 80 %, jestliže se akaricidně účinná látka nebo směs několika akaricidně účinných látek použije spolu s fosfolipidem vybraným ze skupiny zahrnující fosfatidylcholin, hydrogenované fosfatidylcholin, fosfatidylethanolamin, N-acylované fosfatidylethanolaminy, fosfatidylinositol, fosfatidylserin, lysolecithin a fosfatidylglycerin nebo směs několika takových fosfolipidů, v hmotnostní poměru od 1:0,2 do 1:20, aniž by došlo k jakémukoliv poškození užitkových rostlin.

2

Předmětem vynálezu je akaricidní prostředek se sníženým škodlivým účinkem akaricidně účinných látek v něm obsažených, vyznačený tím, že jako látku, snižující škodlivý účinek akaricidů a snižující množství používaného akaricidu nutné pro dosažení stejného akaricidního účinku, obsahuje jeden nebo více fosfolipidů, vybraných ze skupiny zahrnující fosfatidylcholin, fosfatidylethanolamin, N-acylované fosfatidylethanolaminy, kde acylová skupina je odvozená od nasycených nebo olefinicky nenasyčených mastných kyselin obsahujících od 2 do 20 atomů uhlíku, fosfatidylinositol, fosfatidylserin, lysolecithin, fosfatidylglycerin a hydrogenované fosfatidylcholin, v množství od 0,2 do 20 g na 1 g akaricidně účinné látky.

Kromě toho nové prostředky se vyznačují podstatně lepší adhesí na látkách, které mají být chráněny a tak poskytují účinnější ochranu proti roztočům po delší dobu.

Kromě zvýšení ekonomičnosti ošetření snížení množství použitého akaricidu snižuje riziko poškození rostlin, například snížení residuů zůstávajících v rostlinách, což také značně zkracuje čekací dobu. Navíc většina fosfolipidů jsou obecně přírodní a v každém případě netoxické látky, takže díky své povaze a vlastnostem nezpůsobují žádné znečištění prostředí a nemají nepříznivý vliv na če-

kací dobu. Některé fosfolipidy se používají v potravě.

Nové akaricidní prostředky se vyrábějí tak, že se akaricidy mísí s fosfolipidy nebo směsí fosfolipidů v hmotnostním poměru od 1 : 0,2 do 1 : 20, s výhodou v hmotnostním poměru od 1 : 0,5 do 1 : 10 a nejvýhodněji v hmotnostním poměru od 1 : 1 do 1 : 5. Hmotnost fosfolipidové složky je vztažena na v podstatě čistý fosfolipid.

Vhodné fosfolipidy jsou například obchodně dostupné fosfatidylcholinu nebo směsi fosfatidylcholinů, jako jsou:

Phospholipon ^R 25	(25 % fosfatidylcholinu, 25 % fosfatidylethanolaminu a 20 % fosfatidylinositolu)
Phospholipon ^R 55	(55 % fosfatidylcholinu, 25 % fosfatidylethanolaminu a 2 % fosfatidylinositolu)
Phospholipon ^R 80	(80 % fosfatidylcholinu a 10 % fosfatidylethanolaminu)
Phospholipon ^R 100	(96 % fosfatidylcholinu)
Phospholipon ^R 100H	(96 % hydrogenovaného fosfatidylcholinu)
Phospholipon ^R 38	(38 % fosfatidylcholinu, 16 % N-acetylfosfatidylethanolaminu, 4 % fosfatidylethanolaminu).

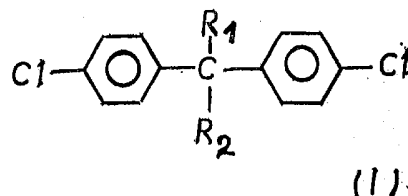
Je zvláště výhodné použít zejména přírodní fosfatidylcholinu, které lze připravit postupy popsány v těchto patentech: něm. patentu č. 1 047 597, něm. patentu číslo 1 053 299, něm. patentu č. 1 617 679, něm. patentu č. 1 617 680, DOS č. 3 047 048, DOS č. 3 047 012 nebo DOS 3 047 011.

Vhodné N-acylované fosfatidylethanolaminy jsou zejména ty, kde acylová skupina je odvozená od nasycených nebo olefinicky nenasyčených mastných kyselin obsahujících od 2 do 20 atomů uhlíku, zejména od nasycených mastných kyselin obsahujících od 2 do 5 atomů uhlíku nebo od nasycených nebo monoolefinicky nenasyčených mastných kyselin obsahujících 14, 16, 18 nebo 20 atomů uhlíku.

Jako akaricid lze použít prakticky jakýko-

liv akaricid, například známé chemické akaricidy vybrané z následujících skupin:

1. Sloučeniny obecného vzorce I



kde

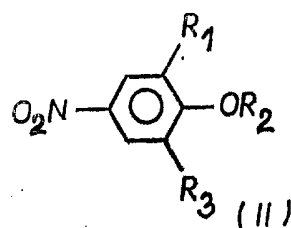
R₁ je atom vodíku, methyl, alkoxy, alkoxyethyl, alkoxykarbamoyl, alkynyl a

R₂ je methyl, trifluormethyl, trichlormethyl, hydroxyl nebo atom vodíku.

Příklady sloučenin vzorce I jsou:

1,1-bis-(4-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethan,
1,1-bis-(4-chlorfenyl)-2,2,2-trifluorethan,
1,1-bis-(4-chlorfenyl)ethan,
bis-(4-chlorfenyl)methan,
1,1-bis-(4-chlorfenyl)ethanol (chlorfenthol),
1,1-bis-(4-chlorfenyl)-2,2-dichlorethanol,
1,1-bis-(4-chlorfenyl)-2-chlorethanol,
1,1-bis-(4-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethanol (dicofol),
1,1-bis-(4-chlorfenyl)-2-ethoxyethanol,
ethylester 4,4'-dichlorbenzilové kyseliny (chlorbenzilat),
1,1-bis-(4-chlorfenyl)propinol,
isopropylester 4,4'-dichlorbenzilové kyseliny (chlorpropylat).

2. Sloučeniny obecného vzorce II



kde

R₁ je nitroskupina, přímý nebo rozvětvený alkyl,

R₂ je atom vodíku, alkenylkarbonyl, alkoxykarbonyl a

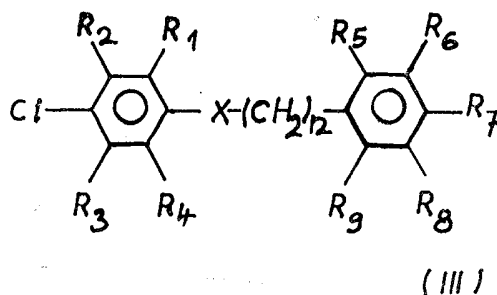
R₃ je cykloalkyl, rozvětvený alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku.

Sloučeniny vzorce II jsou známé akaricidy, jako je:

4,6-dinitro-2-cyklohexylfenol,
soli 4,6-dinitro-2-cyklohexylfenolu,
4-nitro-2,6-di-terc.-butylfenol,

4,6-dinitro-2-(1-methylheptyl)fenylkrotonát (dinocap),
4,6-dinitro-2-sek.-butylfenyl- β,β -dimethylakrylát (binapacryl),
ethyl-(4,6-dinitro-2-terc.-butylfenyl)karbonát,
isopropyl-(4,6-dinitro-2-sek.-butylfenyl)karbonát (dinobuton).

3. Sloučeniny obecného vzorce III



kde

X je S, SO, nebo SO₂,

n je 0 nebo 1 a

R₁ až R₉ mohou být stejné nebo různé, a znamenají atom vodíku, nitroskupinu, atom halogenu, zejména chloru nebo fluoru.

Sloučeniny vzorce III jsou známé akaricidy, jako je:

2,4,5,4'-tetrachlordifenylsulfid (tetrasul),
difenylsulfon,
4-chlordifenylsulfon,
2,4,5,4'-tetrachlordifenylsulfon (tetradifon),
[4-chlorfenyl]-[4-chlorbenzyl]sulfid
[chlorbensid],
[4-fluorfenyl]-[4-chlorbenzyl]sulfid (fluorbensid).

Ostatní známé akaricidy, které lze používat, jsou následující přípravky:

chinoxalin-2,3-trithiocyklokarbonát
(thiochinox),

6-methylchinoxalin-2,3-dithio-cyklokarbonát
(chinomethionat),

(4-methylmerkapt-3,5-dimethylfenyl)ester
N-methylkarbamové kyseliny (methiocarb),

N-(2-methyl-4-chlorfenyl)-N,N'-dimethylformamidin (chlordimeform),

N-(3-methylaminokarboxy)-M',N'-dimethylformamidin (formetanat),

2,4,5-trichlorfenylaza-4-chlorfenylsulfid
(chlorfenylsulfid),

4-chlorbenzensulfonová kyselina (chlorfenson).

Výhodné jsou však tyto přípravky:

dinoc,
benapacryl,
dinobuton,
tetrasul,
chlorbensid,
tetradifon,
propargit,
chlorfenethol,
dicofol,
chlorbenzilat,
chlorpropylat,
brnopropylat,
chlordimefon,
formetanat,
chinomethioat nebo
thichinox.

Jednotlivé akaricidy se používají buď samostatně, nebo v kombinaci s jinými akaricidy nebo popřípadě i insekticidy a k nim se přidávají fosfolipidy.

Nové prostředky obsahující akaricid a fosfolipid lze použít například při pěstování ovoce a zeleniny v zahradnictvích, vinicích a chmelových polích, například k hubení roztočů a pavoukovic, jako jsou svilušky a roztoči *Tetranychus urticae*, *Tetranychus telarius*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, *Bryobia*, *Brevipalpus*, *Hemitarsonemus catus*, *Tarsonemus pallidus*, *Phyllocoptruta oleivora* a různé druhy *Eriophyes*, *Phyllocoptes*, *Aceria* a *Vasates*.

Nové akaricidní prostředky se připravují následovně:

fosfolipid nebo fosfolipidy se rozpustí v organickém rozpouštědle, jako je například toluen, xylen, ethylacetát, methanol nebo ethanol nebo směsi těchto rozpouštědel. Výběr rozpouštědla závisí na rozpustnosti užitého akaricidu. Akaricid nebo obchodně dostupný akaricidní přípravek se potom rozpustí v roztoku fosfolipidu za zahřátí až do teploty varu rozpouštědla. Po dokončení rozpouštění se rozpouštědlo oddestiluje ve vakuu za zahřívání. Takto získaný produkt se pak zpracuje na standardní obchodní přípravky, popřípadě za přidání vhodných pomocných látek, jako jsou plnidla, nosiče, ředidla, smáčecí činidla, stabilizátory, želatinizační činidla, urychlovače odpařování a nastavovačů.

Nové akaricidní prostředky lze také připravit tak, že se smísí akaricid nebo komerční produkt obsahující akaricid s fosfolipidem nebo fosfolipidy a popřípadě nutnými plnidly a pomocnými látkami, vzniklá směs se rozpustí nebo suspenduje v organickém rozpouštědle a to se pak odstraní. Takto získaná směs je připravena pro použití.

V případě akaricidů, které jsou rozpustné ve vodě nebo ve směsi voda/alkohol, se akaricid s výhodou nejprve rozpustí ve vodě nebo ve směsi voda-alkohol, pak se přidá fosfolipid nebo směs fosfolipidů, přičemž mícháním nebo použitím ultrazvukových vln se vytvoří roztok nebo emulze. Jsou-li potřebné e-

mulgátory, přidávají se před mícháním nebo po míchání. Takto připravená emulze nebo roztok se pak obvyklým způsobem zbaví směsí rozpouštědel nebo vody, například destilací, sušením, rozprašováním nebo sublimací. Vzniklý produkt se může použít jako takový nebo po přidání pomocných látek. Produkt lze také reemulgovat nebo znovu rozpustit ve vodě, a pak použít jako stříkatelný přípravek.

Příklady nosičů jsou talek, kaolin, bentonit, křemelina, vápno nebo drcená hornina. Ostatní pomocné látky jsou například povrchově aktivní látky, jako mýdla (soli mastných kyselin), sulfonáty mastných alkoholů. Jako stabilizátory a ochranné koloidy lze použít želatinu, kasein, albumin, škrob nebo methylcelulosu.

Nové akaricidní prostředky lze používat v kapalném nebo pevném formě, například jako popraše, granuláty, spraye, aerosoly, emulze nebo roztoky.

Předložený vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

V následujících srovnávacích testech (Příklad 6 a 7) byly použity jako akaricidy komerční produkty obsahující účinné látky uváděné jejich obecnými názvy.

Příklad 1

Příprava 1 kg stříkaného prášku obsahujícího dinobuton jako účinnou látku:

125 g dinobutonu, 160 g Phospholiponu[®]55 v 80 ml ethanolu a 85 g PEG 4000/6000 rozpouštěného v ethanolu se rozpustí za zahřívání v 350 ml xylenu. Vzniklý roztok se homogenně hněte s 628 g bentonitu (koloidního) a získaná pasta se vysuší. Produkt se rozemele v přítomnosti 4 g Aerosilu.

1 kg tohoto stříkatelného prášku (12,5 %) je stejně účinný proti pavoukovcům v ovoci jako 1 kg standardního komerčního produktu obsahujícího 25 % dinobutonu.

Příklad 2

Příprava 1 kg stříkatelného prášku obsahujícího binapacryl jako účinnou látku:

125 g binapacrylu, 150 g Phospholiponu[®]80 v 50 ml ethanolu a 75 g PVP rozpouštěného v ethanolu se rozpustí v 400 ml teplého xylenu.

Vzniklý roztok se homogenně hněte s 645 gramy bentonitu (koloidního), získaná pasta se vysuší a potom rozemele v přítomnosti 5 gramů Aerosilu.

1 kg tohoto stříkatelného prášku (12,5 %) je stejně účinný proti pavoukovcům a padlí

révovému jako 1 kg standardního komerčního produktu obsahujícího 25 % binapacrylu.

Příklad 3

Příprava 1 kg stříkatelného prášku (12,5 procent) obsahujícího formetanat jako účinnou látku:

125 g formetanatu, 150 g Phospholiponu[®]100 v 50 ml ethanolu a 1 g DONSS se rozpustí v 400 ml zahřátého methanolu. Vzniklý roztok se homogenně hněte s 721 g bentonitu (koloidního) a získaná pasta se vysuší. Produkt se rozemele v přítomnosti 3 g Aerosilu.

1 kg tohoto stříkatelného prášku (12,5 %) je stejně účinný proti pavoukovcům v zahradnictví jako 1 kg standardního komerčního produktu obsahujícího 25 % formetanatu.

Příklad 4

Příprava 1 litru emulsního koncentráту (250 g/l) obsahujícího chlordimefon jako účinnou látku:

250 g chlordimefonu, 250 g Phospholiponu[®]80 v 100 ml ethanolu, 10 g Marlowettu IHF a 100 ml xylenu se doplní do 1 litru Shellolem N a rozpustí.

1 litr tohoto emulsního koncentráту (obsah chlordimefonu 250 g/l) je stejně účinný proti pavoukovcům a jako ovicidní insekticid v ovoci jako 1 litr standardního komerčního produktu obsahujícího 500 g/l chlordimefonu.

Příklad 5

Příprava 1 litru emulsního koncentráту (12,5 %) obsahujícího tetradifon jako účinnou látku:

125 g tetradifonu, 200 g Phospholiponu[®]55 v 100 ml ethanolu, 8 g Tweenu 80 a 2 g Spanu 80 se doplní do 1 litru cyklohexanonem a rozpustí.

1 litr tohoto emulsního koncentráту obsahujícího 125 g/l tetradifonu je stejně účinný proti letním vajíčkům a mladým larvám v ovoci a zelenině a vinné révě jako 1 litr standardního komerčního produktu obsahujícího 250 g/l tetradifonu.

Příklad 6

Srovnávací test s difocolem.

K hubení pavoukovců se okrasné rostliny postříkají různými směsmi a stanoví se procento uhynutí pavoukovců.

test č.	směs		% uhynutí
1	dicofol	0,15 %	100
2	dicofol	0,075 %	40
3	dicofol	0,075 %	100
	+ fosfatidyl- cholin	90 mg/l	
4	fosfatidylcholin	90 mg/l	10

Příklad 7

Srovnávací test s dienochlorem.

K hubení pavoukovců se okrasné rostliny postříkají různými směsmi a stanoví se procento uhynutí pavoukovců.

test č.	směs		% uhynutí
1	dienochlor*	0,1 %	100
2	dienochlor*	0,05 %	30
3	dienochlor*	0,025 %	15
4	dienochlor*	0,05 %	100
	+ fosfatidylcholin	90 mg/l	70
5	dienochlor*	0,025 %	
	+ fosfatidylcholin	90 mg/l	
6	fosfatidylcholin	90 mg/l	0

* komerční produkt dienochlor = bis-(pentachlor-2,4-cyklopentadien-1-yl).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Akaricidní prostředek se sníženým škodlivým účinkem akaricidně účinných látek v něm obsažených, vyznačený tím, že jako látku, snižující škodlivý účinek akaricidů a snižující množství používaného akaricidu nutné pro dosažení stejného akaricidního účinku, obsahuje jeden nebo více fosfolipidů, vybraných ze skupiny zahrnující fosfatidylcholin, fosfatidylethanolamin, N-acylované fosfatidylethanolaminy, kde acylová skupina je odvozena od nasycených nebo olefinicky nenasyčených mastných kyselin, obsahujících od 2 do 20 atomů uhlíku, fosfatidylinositol, fosfatidylserin, lysolecithin, fosfatidylglycerin a hydrogenované fosfatidylcholin, v množství od 0,2 do 20 g na 1 g akaricidně účinné látky.

2. Akaricidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje jeden nebo více fosfolipidů v množství od 0,5 do 10 g na 1 g akaricidně účinné látky.

3. Akaricidní prostředek podle bodů 1 nebo 2, vyznačený tím, že obsahuje jeden nebo více fosfolipidů v množství od 1 do 5 g na 1 gram akaricidně účinné látky.

4. Akaricidní prostředek podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že jako fosfolipid obsahuje fosfatidylcholin.

5. Způsob přípravy akaricidního prostředku podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se fosfolipid rozpustí v organickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel a ve vzniklém roztoku se rozpustí akaricid, popřípadě za zahřívání až do teploty varu rozpouštědla a/nebo míchání, načež se rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel odstraní ve vakuu a vzniklá směs se převede na standardní přípravek přidáním standardních plnidel a pomocných látek.

6. Způsob přípravy akaricidního prostředku podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se akaricid nebo akaricidy rozpustí nebo suspendují v organickém rozpouštědle s jedním nebo více fosfolipidy, popřípadě se standardními plnidly a pomocnými látkami, načež se rozpouštědlo oddestiluje.

7. Způsob přípravy akaricidního prostředku podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se jeden nebo více akaricidů rozpustných ve vodě nebo rozpustných v alkoholu rozpustí ve vodě nebo ve směsi vody a alkoholu spolu s jedním nebo více fosfolipidy mícháním a/nebo zahříváním až do teploty varu rozpouštědla a/nebo za použití ultrazvukových vln, načež se rozpouštědlo nebo rozpouštědla odstraní.