



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.11.1969 (P. 136740)

Pierwszeństwo: 07.11.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 31.07.1974

Kl. 451,9/02

MKP A01n 9/02

Współtwórcy wynalazku: Ludwig Friedrich Emmel, Dieter Kaeding

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A. G. vormals Meister Lucius
u. Brüning, Frankfurt n/Menem
(Niemiecka Republika Federalna)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy, który wykazuje skuteczne działanie owadobójcze i roztoczebójcze. Środek według wynalazku jako substancję czynną zawiera mieszaninę 4-/0,0-dwumetylofosforylo/-5-chlorodwucyklo-[0,2,3]-heptadienu-1,4 o wzorze 1 z 1-fenilo-3-/0,0-dwuetylotionofosforylo/-1,2,4-triazolem o wzorze 2, albo z estrem dwumetylowym kwasu 1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylo-fosfonowego o wzorze 3, albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-/3,4-dwuwodoro-4-keto-1,2,3-benzotriazyno-3-ylometylowym/ kwasu tiolotiofosforowego o wzorze 4, albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-/5-metoksy-1,3,4-tiadiazolo-2-/3H/-ono-3-ylometylowym/ kwasu tiolotiofosforowego o wzorze 5.

Związek o wzorze 1 jest znany z belgijskiego opisu patentowego nr 706795. Związek o wzorze 2 jest znany z belgijskiego opisu patentowego nr 716070.

Związek o wzorze 3 jest znany ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 303656. Związek o wzorze 4 jest znany z opisu patentowego NRF nr 927270.

Związek o wzorze 5 jest opisany w czasopiśmie Journal of Economic Entomology 59. 1415 (1966).

Wymienione znane związki mogą być stosowane samodzielnie jako pestycydy. Należy jednak podkreślić, że ich skuteczność w niższych stężeniach często nie jest wystarczająca do całkowitego zniszczenia szkodnika.

Obecnie stwierdzono, że mieszaniny 4-/0,0-dwumetylofosforylo/-5-chlorodwucyklo-[0,2,3]-heptadie-

2

nu-1,4 o wzorze 1 z 1-fenilo-3-/0,0-dwuetylotionofosforylo/-1,2,4-triazolem o wzorze 2 albo z estrem dwumetylowym kwasu 1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylo-fosfonowego o wzorze 3 albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-/3,4-dwuwodoro-4-keto-1,2,3-benzotriazyno-3-ylometylowym/kwasu tiolotiofosforowego o wzorze 4 albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-/5-metoksy-1,3,4-tiadiazolo-2-/3H/-ono-3-ylometylowym/ kwasu tiolo-tionofosforowego o wzorze 5 wykazują szczególną skuteczność nawet w takich przypadkach, w jakich pojedyncze związki stosowane w odpowiednich stężeniach nie wykazują wystarczającej skuteczności.

Mieszaniny zawierające 1—2 części wagowych związku o wzorze 1 i 1—12 części wagowych związku o wzorze 2, 3, 4 lub 5 wykazują bardzo dobre działanie szkodnikobójcze. Szczególnie skutecznie działają mieszaniny składające się z 1 części wagowej związku o wzorze 1 z 1—8 części wagowych związku o wzorze 2, 3, 4 lub 5.

Przy środku według wynalazku można zwalczać szkodniki w szerokim zakresie i przy niskich stężeniach substancji czynnej o wiele skuteczniej, aniżeli jest to możliwe przy oddzielnym stosowaniu składników substancji czynnej tego środka.

Mieszaniny stanowiące substancję biologicznie czynną środka według wynalazku nadają się szczególnie do zwalczania takich owadów jak różne gatunki mszyc (Aphiden), mucha domowa (Musca domestica), różne gatunki karaluchów (Peripalenta

americana albo *Phylodormia germanica*), chrząszcz maksykański żerujący na fasoli (*Epilachna varivestris*), pluskwia żerujący na bawelnie (*Dysdercus*) i przedziorkowate (*Tetranychidae*). Mieszaniny te wykazują wyraźnie wzmożoną skuteczność owadobójczą i roztoczobójczą. Ich skuteczność biologiczna znacznie przewyższa skuteczność biologiczną składników mieszaniny stosowanych oddzielnie co świadczy o tym, że w mieszaninie związków zachodzi zjawisko synergizmu.

Substancja czynna środka według wynalazku może być przygotowana w mieszaninie ze stałymi nośnikami, rozpuszczalnikami ewentualnie z dodatkiem przyczepnych, zwilżających, dyspergujących i ułatwiających przemiał, w postaci proszków zawieszonych, emulsji zawiesin, proszków do opylania, granulatów, lepów na muchy i środków piorących. Mogą być one także mieszane z innymi znanymi środkami owadobójczymi, grzybobójczymi, niecieniobójczymi i chwastobójczymi.

Jako nośniki stosuje się substancje mineralne takie jak glinokrzemiany, glinki, kaolin, kreda, talk, krzemionka naturalna i syntetyczna, ewentualnie ze specjalnymi dodatkami na przykład kreda natłuszczona stearynianem sodowym.

Jako środki przyczepne stosuje się kleiste pochodne celulozy albo alkohole poliwinylowe.

Jako środki zwilżające stosuje się takie środki powierzchniowo czynne jak alkilofenole zawierające grupy oksyetylenowe, sole kwasów alkilo- lub alkiloarylosulfonowych, sole metylotauryny, sole kwasów sulfonowych z kogazyny albo mydła.

Jako środki dyspergujące stosuje się ługi posulfitowe, sole kwasów naftalenosulfonowych, a w niektórych przypadkach syntetyczną i naturalną krzemionkę.

Jako środki ułatwiające przemiał stosuje się sole nieorganiczne albo organiczne takie jak siarczan sodowy, siarczan amonowy, węglan sodowy, wodorowęglan sodowy, tiosiarczan sodowy, stearynian sodowy, octan sodowy.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku może być korzystnie stosowany w postaci roztworu emulgującego, który zawiera 10–60% wagowych mieszaniny substancji biologicznie czynnej i 5–20% wagowych środka zwilżającego, a resztę stanowi jeden albo mieszanina kilku rozpuszczalników organicznych.

Do oprysków ultraniskoobjętościowych stosuje się wysoko stężone roztwory rozpylane przez dysze z samolotów. W tym celu może być przygotowany środek szkodnikobójczy zawierający 70–95% wagowych mieszaniny substancji biologicznie czynnych według wynalazku i 30–50% alifatycznych i/albo aromatycznych olejów mineralnych i/albo ketonów, o temperaturach wrzenia powyżej 120°C, albo olejów roślinnych takich jak olej z nasion bawełny lub rycyny, albo ciekłe emulgatory takie jak alkilofenole zawierające grupy oksyetylenowe na przykład nonylofenol zawierający 5–15 grup oksyetylenowych w cząsteczce.

Przykład I. Roztwór ksilenowy zawierający 50% 4-/0,0-dwumetylofosforylo-/5-chlorodwucyklo-[0,2,3]-heptadienu-1,4 (A) i 25% mieszaniny emulgatorów mieszano z innym roztworem ksilenowym

zawierającym 40% 1-fenilo 3-/0,0-dwuetylotionofosforylo-/1,2,4-triazolu (B) i 12% mieszaniny emulgatorów, po czym otrzymany roztwór emulgowano w wodzie. Powstała emulsja o odpowiednim stężeniu mieszaniny związków biologicznie czynnych zgodnie z danymi tablicy 1. Otrzymaną emulsję traktowano rośliny bobu (*Vicia faba*) zakażone mszycą (*Doralis fabae*) i umieszczono je w szklarni w temperaturze 20°C i przy 45% względnej wilgotności powietrza. Po 24 godzinach od dokonania zabiegu liczono martwe i żywe mszyce. Wyniki podano w tablicy 1.

Dla porównania bób zakażony mszycą traktowano w analogiczny sposób emulsją wodną roztworu ksilenowego wymienionej wyżej pochodnej triazolowej (B). Wyniki otrzymane dla stosowanych stężeń podano w tablicy 1, w której porównywaną emulsję oznaczono symbolem P. 1.

Bób zakażony mszycą traktowano w analogiczny sposób emulsją wodną roztworu ksilenowego wymienionej wyżej pochodnej triazolowej (B). Wyniki otrzymane dla stosowanych stężeń podano w tablicy 1, w której emulsję tą oznaczono symbolem P. 2. Wyniki zamieszczone w tablicy 1 wskazują na to, że mieszanina związków stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku w stosowanych stężeniach uśmierca mszycę całkowicie lub prawie całkowicie, podczas gdy porównywane emulsje P₁ i P₂ są skuteczne tylko w znikomym stopniu.

Przykład II. Rośliny malwy (*Malva spec.*) zakażone mszycą brzoskwiniowo-ziemniaczaną (*Myzoides persicae*) potraktowano w sposób opisany w przykładzie I i umieszczono w szklarni. Po 24 godzinach policzono żywe i uśmiercone mszyce. Otrzymane wyniki podano w 4 kolumnie tablicy 1. Z danych tych wynika również daleko większa skuteczność biologiczna mieszaniny związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku w stosunku do wymienionego szkodnika w porównaniu ze skutecznością jej składników stosowanych oddzielnie.

Przykład III. Każdą pokrywkę i denko szalki Petriego pokrywano równomiernie 1 ml acetonowego roztworu mieszaniny związków biologicznie czynnych środka według wynalazku według przykładu I. Po odparowaniu rozpuszczalnika w szalkach Petriego umieszczono muchy domowe (*Musca domestica*) albo karaluchy amerykańskie (*Periplaneta americana*, 3 stadium). Po 5 lub 8 godzinach oceniano skuteczność biologiczną badanej mieszaniny. Wyniki oraz stosowane stężenia podano w tablicy 2.

Równolegle w analogiczny sposób oceniano skuteczność biologiczną znanych związków P. 1 i P. 2 według przykładu I.

Wyniki doświadczeń zamieszczone w tablicy 2. Dane te wskazują na daleko większą skuteczność mieszaniny związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku w porównaniu ze skutecznością poszczególnych jej składników oddzielnie.

Przykład IV. Pokrywki i denka szalek Petriego traktowano roztworem acetonowym wymienionych niżej mieszanin związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku o stęże-

niach podanych w tablicy 3, a mianowicie: 4-/0,0-dwumetylofosforylo/-5- chlorodwucyklo -[0,2,3]-heptadienu-1,4-(A) z estrem dwumetylowym kwasu 1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylo -fosfonowego (C) albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-/3,4-dwuwodoro-4-keto -1,2,3 - benzotriazyno- 3 -ylometylowym/ kwasu tiolotionofosforowego (D) estrem 0,0-dwumetylo-S-/5-metoksy- 1,3,4 - tiadiazolo- 2-/3H/-ono-3-ylometylowym/ kwasu tiolotionofosforowego (E).

Stosowane stężenia mieszaniny związków a także poszczególnych jej składników podano w tablicy 3.

Jako owady doświadczalne stosowano muchę domową (*Musca domestica*) i karaluchy (*Phylodromia germanica*, osobniki dojrzałe). Ocenę doświadczenia przeprowadzono po 3 ewentualnie 24 godzinach od momentu umieszczenia owadów w szalkach Petriego. Dane zamieszczone w tablicy 3 wykazują dużo lepszą skuteczność mieszanin związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku w porównaniu z ich składnikami stosowanymi oddzielnie.

Tablica 1

Substancja biologicznie czynna	Stężenie substancji biologicznie czynnej w % wagowych	Śmiertelność mszycy żerującej na bobie w % po 24 godzinach	Śmiertelność mszycy brzoskwińowo-ziemniaczanej w % po 24 godzinach
Mieszanina stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku	0,0001(A)+0,0004(B) 0,0001(A)+0,0003(B) 0,0001(A)+0,0002(B) 0,0002(A)+0,0002(B)	100 96 83 100	98 85 72 97
P.1	0,0002(A) 0,0001(A)	56 0	30 12
P.2.	0,0004(B) 0,0003(B) 0,0002(B)	58 36 20	41 28 20

Tablica 2

Substancja biologicznie czynna	Stężenie substancji czynnej w % wagowych	Śmiertelność w %	
		muchy domowej po 5 godzinach	karaluchów po 8 godzinach
Mieszanina stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku	0,0002(A) + 0,0004(B) 0,0001(A) + 0,0004(B) 0,00005(A) + 0,0004(B)	100 100 100	100 100 100
P.1	0,0002(A)	0	0
P.2	0,0004(B)	50	0

Tablica 3

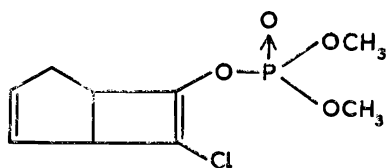
Substancja biologicznie czynna	Stężenie substancji biologicznie czynnej w % wagowych	Śmiertelność w %	
		muchy domowej po 3 godzinach	karaluchów po 24 godzinach
Mieszanina stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku	0,0005(A)+0,001(C) 0,0005(A)+0,0005(C)	100 100	100 100
P.1	0,0005(A)	0	0
P.2	0,001(C) 0,0005(C)	50 0	0 0
Mieszanina stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku	0,0005(A)+0,001(D) 0,0005(A)+0,0005(D)	100 100	100 100
P.1	0,0005(A)	0	0
P.4	0,001(D) 0,0005(D)	30 0	0 0
Mieszanina stanowiąca substancję czynną środka według wynalazku	0,0005(A)+0,0005(E)	100	100
P.1	0,0005(A)	0	0
P.5	0,0005(E)	30	0

Zastrzeżenia patentowe

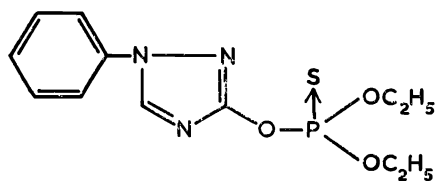
1. Środek szkodnikobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę 4-(0,0-dwumetylofosforylo)-5-chlorodwucyklo-[0,2,3]-heptadienu-1,4 o wzorze 1 z 1-fenilo-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazolem o wzorze 2 albo z estrem dwumetylowym kwasu 1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylo-fosfonowego o wzorze 3 albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-(3,4-dwuwodoro-4-keto-1,2,3-benzotriazyno-3-ylometylowym) kwasu tiolotionofosforowego o wzorze 4 albo z estrem 0,0-dwumetylo-S-(5-metoksy-1,3,4-tiadiazolo-2-(3H)-ono-3-ylometylowym) kwasu tiolotionofosforowego o wzorze 5

oraz znane dodatki takie jak rozpuszczalniki lub emulgatory.

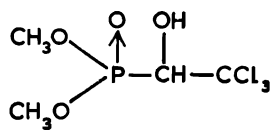
2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera 1—2 części wagowych 4-(0,0-dwumetylofosforylo)-5-chlorodwucyklo-[0,2,3]-heptadienu-1,4 z 1—12 częściami wagowymi 1-fenilo-3-(0,0-dwuetylotionofosforylo)-1,2,4-triazolu albo estru 0,0-dwumetylowym kwasu 1-hydroksy-2,2,2-trójkloroetylo-fosfonowego albo z estru 0,0-dwumetylo-S-(3,4-dwuwodoro-4-keto-1,2,3-benzotriazyno-3-ylometylowego) kwasu tiolotionofosforowego albo estru 0,0-dwumetylo-S-(5-metoksy-1,3,4-tiadiazolo-2-(3H)-ono-3-ylometylowego) kwasu tiolotionofosforowego.



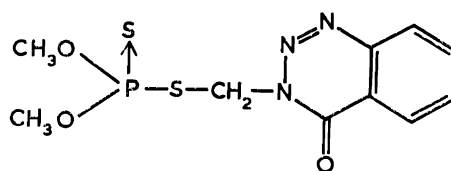
WZÓR 1



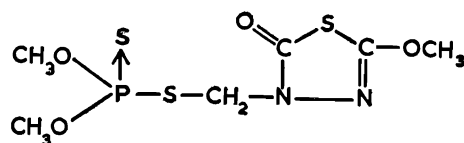
WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4



WZÓR 5