



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244129

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 47/10

- (22) Přihlášeno 10 06 83
(21) PV 4226-83
(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 06 82
(387 742) a 18 04 83 (483 726)
Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 31 08 85
(45) Vydáno 15 07 87

(72) Autor vynálezu TOCKER STANLEY, WILMINGTON (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, WILMINGTON (Sp. st. a.)

(54) Insekticidní prostředek a způsob jeho výroby

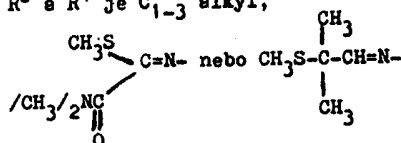
Insekticidní prostředek obsahuje reakční produkt formaldehydu nebo paraformaldehydu s karbamátového insekticidu v molárním poměru 1:0,75 až 1:2 insekticidu k formaldehydu. Prostředek podle vynálezu dále obsahuje karbamátový insekticid vzorce I



kde R^1 je vodík nebo metyl, R^2 je skupina vzorce



kde R^3 a R^4 je C_{1-3} alkyl,



a hmotnostně 1 až 35 % vody. Hmotnostní poměr reakčního produktu k nezreagovanému insekticidu je 1,5 : 1 až 20 : 1.

Kapalný insekticidní prostředek má vysokou koncentraci účinných látek. Účinná látka nevykřystalová a prostředek nemrzne ani při prodlouženém skladování při teplotě do -10°C .

Vynález se týká kapalného insekticidního prostředku, jehož účinnými složkami je karbamátový insekticid a reakční produkt insekticidu s formaldehydu nebo paraformaldehydu. Prostředek obsahuje hmotnostně toliko 1 až 35 % vody, představuje tedy kapalný prostředek pevných insekticidů s neobvykle vysokou koncentrací účinných látek.

Insekticidní prostředky karbamátového insekticidu metomyl a reakčního produktu metomylu s formaldehydu jsou popsány v americkém patentovém spisu číslo 4 198 427 (Buchanan 15. dubna 1980). V tomto patentovém spise se uvádí, že se prostředků může použít spolu s vodou jakožto nosičem, popisují se však toliko prostředky, které mají poměrně nízkou koncentraci účinných látek. Jakkoliv jsou tyto prostředky mimořádně účinnými insekticidy, vyžaduje nízká koncentrace účinných látek použití velkých objemů. Nedoť jelikož je často žádoucí balit a prodávat takové prostředky s vodou a prostředky takto formulované obsahují hmotnostně více než 35 % vody, jsou tyto prostředky často nestálé při teplotě okolí, jelikož metomyl může vykrystalovávat z roztoku nebo prostředek může při nízké okolní teplotě mraznout. Ke krystalování karbamátu může také docházet po sředění takových prostředků další vodou, čímž se přechází vhodné distribuci insekticidu v prostředku a při aplikaci prostředku může docházet k ucpávání trysek.

Vynález se týká zlepšení prostředků podle amerického patentového spisu číslo 4 198 427: prostředek podle vynálezu má všechny přednosti prostředku známého s tohoto patentového spisu pokud jde o insekticidní účinnost, kromě toho je však překvapivě stálý při nízkých teplotách a schopný sředění na jakoukoliv koncentraci bez výskytu krystalisace.

Vynález se tedy týká insekticidního prostředku, který sestává v podstatě z těchto složek:

1) karbamátový insekticid obecného vzorce I



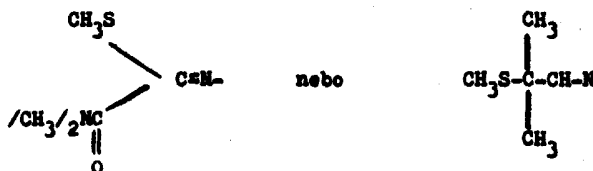
kde znamená

R^1 atom vodíku nebo metylovou skupinu a
 R^2 skupinu ze souboru zahrnujícího skupinu obecného vzorce



kde

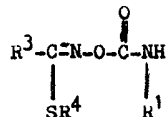
R^3 a R^4 znamenají na sobě nezávisle alkylou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,



2) reakční produkt formaldehydu nebo paraformaldehydu a karbamátového insekticidu a

3) hmotnostně 1 až 35 % vody, vztaženo na hmotnost prostředku, přičemž hmotnostní poměr reakčního produktu k nezreagovanému insekticidu je 1,5:1 až 20:1.

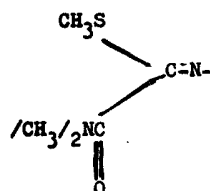
Karbamátové insekticidy vhodné podle vynálezu, jsou dobře známy pro svoji účinnost a pro možnost přípravy o sobě známými způsoby. Výhodné insekticidy obecného vzorce I mají obecný vzorec



kde znamená R^1 atom vodíku nebo metylovou skupinu, R^3 a R^4 mají stejný nebo různý význam a znamenají alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, která může mít přímý nebo rozvětvený řetězec a může být cyklická. Způsob přípravy takových insekticidů je popsán v americkém patentovém spise číslo 3 574 736, 3 576 834 a 3 787 470. Nejvýhodnějším insekticidem je sloučenina, ve které R^1 , R^3 a R^4 znamenají vždy metylovou skupinu, tedy metylester metyl-N-/N-metylamínokarbonyloxy/etanimidotioové kyseliny, obecně známý jako metomyl.

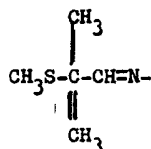
Jinými karbamátovými insekticidy, použitelnými podle vynálezu jsou:

Metyl-N',N'-dimetyl-N-[/metylskrbomyl/oxy]-1-tiooxemimidát, známý běžně jako oxemyl, obecného vzorce I, kde R^1 znamená metylovou skupinu a R^2 skupinu vzorce.



Oxemyl se může připravit způsobem popsaným v americkém patentovém spise číslo 3 530 220.

2-metyl-2-/metyltio/propionaldehyd-O-/metylskrbomyl/oxim, známý běžně jako aldicarb, obecného vzorce I, kde R^1 znamená metylovou skupinu a R^2 skupinu vzorce

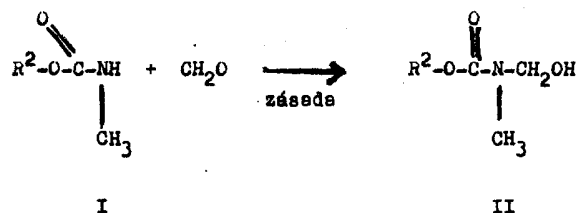


Aldicarb se může připravit způsobem popsaným v americkém patentovém spise číslo 3 217 037.

Reakční produkt insekticidu obecného vzorce I a buď formaldehydu nebo paraformaldehydu se připravuje reakcí insekticidu s paraformaldehydem v přítomnosti velmi omezeného množství vody a zásady. Jestliže insekticid reaguje s paraformaldehydem je pracovníkům v oboru zřejmé, že ve skutečnosti reaguje insekticid s formaldehydem, který vzniká z paraformaldehydu, Jakkoliv je paraformaldehyd výhodným zdrojem formaldehydu, jak bude dále uvedeno, žádaným reakčním produktem je metylový derivát insekticidu a tím formaldehydu i z jiných zdrojů, který se může při reakci použít.

Jestliže R^1 v obecném vzorci I znamená metylovou skupinu, probíhá reakce podle rovnice A:

Rovnice A



Jakkoliv podle vypsané rovnice A vzniká jednoduchá reakční sloučenina obecného vzorce II, je třeba si uvědomit, že mohou vznikat ještě další látky, avšak převážným reakčním produktem je sloučenina obecného vzorce II. Jakožto příklady jiných látek, které mohou vznikat, se uvádějí látky vznikající další reakcí formaldehydu s původně vzniklou sloučeninou obecného vzorce II.

Takové produkty mají obecný vzorec III

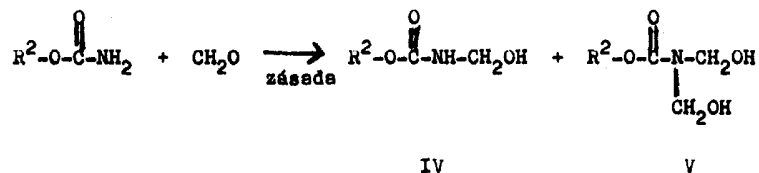


kde znamená x číslo 2, 3, 4 /může však znamenat i vyšší celé číslo/.

Zde používaný výraz "reakční produkt" zahrnuje všechny sloučeniny vytvořené reakcí formaldehydu nebo paraformaldehydu a sloučeniny obecného vzorce I. Výraz "reakční produkt" nezahrnuje nezreagovanou sloučeninu obecného vzorce I a žádný nezreagovaný formaldehyd nebo žádnou sloučeninu, která je zdrojem formaldehydu.

Jestliže symbol R^1 v obecném vzorci I znamená atom vodíku, probíhá reakce formaldehydu nebo paraformaldehydu podle rovnice B a vzniká směs reakčních produktů, která obsahuje primárně monometylolový derivát /obecného vzorce IV/ a menším množstvím dimetylolového derivátu /obecného vzorce V/

Reakce B



Další reakce formaldehydu se sloučeninou obecného vzorce IV obsahující hydroxylové skupiny a obecného vzorce V obsahující hydroxylové skupiny může rovněž probíhat se vznikem dalších reakčních produktů, obdobných sloučeninám obecného vzorce III, vznikajících při reakci podle rovnice A. Nicméně hlavním reakčním produktem podle rovnice B je sloučenina obecného vzorce IV.

Jak při reakci podle rovnice A, tak při reakci podle rovnice B nezreaguje malé množství výchozí sloučeniny obecného vzorce I. Tato nezreagovaná výchozí látka, jakož také určité množství nezreagovaného paraformaldehydu a formaldehydu může být obsaženo v konečném prostředku.

Při reakci insekticidu obecného vzorce I a formaldehydu nebo paraformaldehydu bud

podle reakce A, nebo podle reakce B může molární poměr sloučeniny obecného vzorce I k formaldehydu z jakéhokoli zdroje kolísat od 1:0,75 do 1:2. Výhodný je poměr 1:1. To znamená, že žádným množstvím například paraformaldehydu, je množství paraformaldehydu schopné generovat přibližné hmotnostní množství paraformaldehydu schopné generovat přibližné hmotnostní množství odpovídající molárnímu množství formaldehydu.

Reakce se obecně provádí uváděním do styku sloučeniny obecného vzorce I a formaldehydu spolu se zásadou v přítomnosti vody. V tomto zásaditém prostředí vytváří paraformaldehyd konečnou formaldehydovou reakční složku. S překvapením množství vody používané k rozpuštění této směsi reakčních složek může být nižší, než jakého by bylo zapotřebí k rozpuštění nezreagovaného samotného karbamátu. Obecně se používá hmotnostně 1 až 35 % vody, vztaženo na celkovou hmotnost vody, formaldehydu nebo paraformaldehydu a sloučeniny obecného vzorce I. S výhodou se používá hmotnostně 5 až 20 % vody a především hmotnostně 10 až 15 % vody. Jakožto vhodné zásady pro reakci se uvádějí hydrogenuhličitany, uhličitany, hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, snexové pryskyřice a organické zásady, jako jsou terciární alkylaminy, pyridin a dimetylaniliny. Výhodnými zásadami jsou hydroxidy alkalického kovu, zvláště hydroxid sodný. Zásada je zpravidla přítomna ve hmotnostním množství 0,01 až 1 %, vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi, přičemž výhodná je taková koncentrace, která upraví hodnotu pH reakční směsi na 9 až 10.

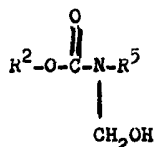
Reakce se provádí při teplotě 0 až 100 °C, s výhodou při teplotě 35 až 85 °C po dobu 20 minut až 4 hodin, v závislosti na reakční teplotě. Reakce se může provádět za tlaku okolí nebo v uzavřeném systému za autogenního tlaku. Pracovníkům v oboru je zřejmé, že reakční doba závisí na takových faktorech, jako jsou například teplota, tlak, rychlost míchání, koncentrace zásady, množství vody. S výhodou se reakční složky uvádějí do vzájemného styku při teplotě přibližně 40 °C po dobu 30 minut ve vodě /ve hmotnostním množství přibližně 13 % se zřetelem na celkovou hmotnost směsi/ za použití hydroxidu sodného jako katalyzátoru k úpravě hodnoty pH na 9 až 10.

Jestliže reakční pochod postoupí k dostatečnému vzniku metylolového derivátu sloučeniny obecného vzorce I, což je možno stanovit například magnetickou nukleární rezonanční analýzou, je nejvýhodnější neutralizovat zásadu nebo upravit hodnotu pH reakční směsi na mírně kyselou k dosažení větší stálosti při skladování. Nejvýhodnější má být konečná směs kyselá s hodnotou pH přibližně 5,0 až 6,8. K tomu jsou výhodné organické karboxylové kyseliny, jako je kyselina octová nebo minerální kyseliny, jako je kyselina fosforečná.

Volba zásaditého katalyzátoru a acidifikačního činidla mohou ovlivnit vlastnosti produktu po použití. Metylolový derivát obecného vzorce II je latentní formou insekticidní účinné látky a přechází na samotný insekticid in vivo, kterážto změna se urychluje alkalickým prostředím. Ve směsích, obsahujících netěkavou zásadu, jako je hydroxid sodný, a těkavou kyselinu, jako je kyselina octová, přechází metylolový derivát na insekticid poměrně rychle za podmínek, kdy dochází k odpařování, jelikož směs má sklon stávat se po aplikaci alkalickou. Takové směsi na listech mnohem rychleji zasychají než směsi, ve kterých je reverse pomalejší /což jsou směsi obsahující těkavou zásadu a netěkavou kyselinu/ a které mají větší počáteční účinnost se zřetelem na residuální účinnost.

Při dokončení reakce má produkt s výhodou hmotnostní poměr reakčního produktu k nezreagovanému karbamátovému insekticidu 1,5:1 až přibližně 20:1 a nejvýhodnější do přibližně 3:1. Nejvýhodnější hmotnostní poměr je přibližně 2:1 až přibližně 3:1. Jestliže reakční směs obsahuje nedostatečné množství nezreagovaného karbamátového insekticidu k dosažení uvedených hodnot, může se do prostředku přidat něco čerstvého insekticidu. To znamená, že hmotnostní poměr nezreagovaného insekticidu k reakčnímu produktu závidí na množství použité vody, jelikož je výhodné, aby množství nezreagovaného insekticidu nepřekročilo přibližně hmotnostně 35 %, vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

Jakkoliv je výhodné provádět reakci s jediným určitým insekticidem obecného vzorce I, je zcela dobře možné a často je užitečné uvádět do styku formaldehyd nebo paraformaldehyd se směsí insekticidů obecného vzorce I, V takovém případě je konečný produkt směsí výchozích insekticidů obecného vzorce I a různých reakčních produktů těchto insekticidů s formaldehydem nebo s paraformaldehydem. Proto obecně reakční produkt obsahuje podstatné množství sloučeniny nebo sloučenin obecného vzorce



kde R^2 má shora uvedený význam a R^5 znamená atom vodíku, metylovou skupinu nebo skupinu vzorce CH_2OH .

Konečný produkt podle vynálezu tedy obsahuje hmotnostně přibližně 1 až 35 % vody, vztaženo na hmotnost prostředku. Jak shora uvedeno, přítomnost tekavého množství vody je vysoce výhodná při přípravě metylového derivátu insekticidu obecného vzorce I, může se však přidat další voda pro dodatečné reagování směsi k uvedení celkového množství vody v připraveném prostředku na vyšší množství, než jako je shora uvedeno.

Vynikající vlastnosti konečného prostředku podle vynálezu jsou způsobeny ve velké míře jedinečnou kombinací nezreagovaného karbamátu s metylovanými karbamáty obecného vzorce II, IV a V v malém množství vody. S překvapením organická rozpouštědla, jako je metanol, aceton nebo cyklohexanon, které jsou obecně lepšími rozpouštědly pro samotné karbamáty než voda, vedou ke krystalizaci těchto produktů při nízkých teplotách. Použití malých množství vody místo takových rozpouštědel eliminuje tento problém v takových prostředcích. Zřejmě karbamát a jeho metylovaný derivát spolu se zde použitým malým množstvím vody působí synergicky ke vzniku stálého eutektického systému, který má nižší teplotu tuhnutí než kterákoliv z jeho jednotlivých složek.

Například systém obsahující v hmotnostním poměru 2:1 směs N-metylolmetomyly k metomyly s hmotnostním obsahem 13 % vody, vztaženo na hmotnost systému, se může skladovat po dobu dvou měsíců při teplotě -10°C bez výskytu krystalizace nebo bez stuhnutí. S celkovým hmotnostním obsahem 20 až 35 % může prostředek vykazovat stuhnutí, může však roztát při teplotě místnosti na kapalinu bez jevu krystalizace. Při celkové hmotnostní koncentraci nad přibližně 45 %, dochází jak ke krystalizaci, tak ke zmrznutí a kromě toho může dojít k nežádoucí hydrolyze N-metylokarbamátu.

Prostředky podle vynálezu se hodí k potírání zemědělsky nežádoucího a škodlivého hmyzu. Pro účely objasnění vynálezu obsahuje prostředek /a/ karbamátový insekticid obecného vzorce I, /b/ reakční produkt formaldehydu nebo paraformaldehydu a karbamátového insekticidu a /c/ hmotnostně 1 až 35 % vody, vztaženo na celkovou hmotnost složek /a/, /b/ a /c/. Prostředek může také obsahovat něco nezreagovaného formaldehydu nebo paraformaldehydu. Jakkoliv není nutné odstraňovat nezreagovaný formaldehyd před použitím prostředku, je žádoucí ho odstranit. Je to možné profouknutím vzduchem nebo inertním plynem, nebo přidáním močoviny pro vytvoření metyloamocovinového derivátu. Mohou se také přidat jiné látky, o kterých je známo, že reagují s formaldehydem za vzniku sloučenin, které nemají nepříznivého vlivu na insekticidní prostředek.

Prostředek pohotově ničí škodlivý hmyz patřící do řádu Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera a Diptera. Prostředek především ničí následující škodlivý hmyz, výčet však neznamená žádné omezení prostředku: škůdce napadajícího bavlíka *Heliothis zea*, máru napadající tabák *Heliothis virescens*, máru *Spodoptera eridania*, máru *Spodoptera exigua*, píďalku napadající soju *Pseudoplusia includens*, škůdce mexického bobu *Epilachna varivestis*, mšici broskvoňovou *Myzus persicae* a domácí mouchu *Musca domestica*.

Škodlivý hmyz se ničí aplikací na místo napadení, na místo, které se má chránit, nebo na samotný hmyz. Pro ničení hmyzu na zemědělských kulturních rostlinách se prostředek zpravidla aplikuje na listy nebo na jiné části rostlin, které jsou napadeny nebo které se mají chránit. Účinné množství, které se má nanášet, závisí na druhu ničeného hmyzu, na jeho životním stadiu, na jeho velikosti a umístění, na množství srážek, na roční době, na vzdušné vlhkosti a na teplotě, na typu použití a na dalších podobných proměnných faktorech. Obecně je pro ničení hmyzu v kulturách zapotřebí 0,01 až 5,0 kg/ha, přičemž však zpravidla dostačí dávka do 2,0 kg/ha. Používané dávky se řídí koncentrací účinných látek v prostředku. Může se však použít také vyšších dávek, než jak bylo shora uvedeno.

Prostředky podle vynálezu mají významné přednosti ve srovnání s prostředky známými ze stavu techniky. Jak shora uvedeno, jsou prostředky mnohem stálější při nízkých teplotách, odolávají nežádoucímu sklonu karbamátových insekticidů vykřystalovávat z roztoku. Prostředků je možno používat jako takových nebo se mohou ředit vodou nebo jiným ředidlem v jakémkoliv poměru.

Další předností prostředku podle vynálezu je nejvýraznější použitelnost dosažitelná volbou zásaditého katalyzátoru a kyselého stabilizátoru. Prostředky obsahující těžké zásadité katalyzátory, jako je trietylenamin a netěžké kyselé stabilizátory, jako je kyselina fosforečná, mají sklon vytvářet laku podobné úsady na listech a vytvářet poměrně dlouhodobou reziduální aktivitu. Je překvapivé, že i když se tyto prostředky zředí následně, ponechávají si svoji charakteristiku pomalého zasychání ve srovnání s běžnými kapalnými karbamátovými prostředky. Běžné kapalné prostředky pevného insekticidu mohou rychle zasychat po aplikaci stříkáním za zanechání krystalického zbytku insekticidu, který se poměrně snadno z listů zfouká.

Naopak prostředky, které obsahují netěžký zásaditý katalyzátor, jako je hydroxid sodný a těžký kyselý stabilizátor, jako je kyselina octová, mají sklon zasychat na listech poněkud rychleji. Takové prostředky, s poněkud nižší zbytkovou aktivitou, jsou obzvláště vhodné pro taková použití, kde je výhodná vysoká počáteční účinnost, jako v případech, kdy při aplikaci přicházejí do přímého styku s hmyzem.

Karbamátové insekticidy, které jsou normálně pevné, se často zpracovávají na kapalnou stav pro jejich snadné používání a pro snadnou aplikaci ředěním inertními organickými rozpouštědly. Obsah účinné složky v takových prostředcích je obecně pod hmotnostně 30 %, přičemž velké podíly organických rozpouštědel zvyšují náklady a znamenají další nebezpečí. Podle vynálezu se pevné karbamátové insekticidy zpracovávají na kapalnou formu bez nutnosti použít jakéhokoliv organického rozpouštědla a jsou obsaženy v takovém prostředku v koncentraci alespoň hmotnostně 65 %. Vysoká stálost při skladování prostředků podle vynálezu umožňuje jejich použití jako takových nebo se tyto prostředky mohou ředit vodou nebo jinými ředidly v jakýchkoliv množstvích těsně před jejich konečným použitím.

Další přídavná přednost prostředků podle vynálezu je založena na jejich charakteristikách pomalého zasychání a na vysoké koncentraci účinných látek. Například aplikace malých objemů běžnými stříkacími zařízeními jsou možné s menším počtem kroků než normálně při použití jiných kapalných karbamátových prostředků, které zpravidla obsahují nad 65 % inertního rozpouštědla pro udržení insekticidu v kapalném stavu. To je obzvláště výhodné pro aplikace z letadla, jelikož se může snížit počet přistávání pro doplnění stříkacích nádrží. Prostředky také mají snížený sklon k zasychání při rozstříkávání, čímž se snižuje na minimum možnost, že se vytváří jemné částice mlhy, které dopadají na nežádoucí plochy. Jestliže se použije aplikátoru s řízenou velikostí kapek, které se v případě zemědělských produktů stále více používají, umožňují prostředky podle vynálezu přesné dávkování za minimalizace nadbytečného postřikání, čímž se dosahuje bezpečnějšího a účinnějšího použití.

Prostředky podle vynálezu se mohou zpracovávat o sobě známým způsobem s jinými složkami, jako jsou povrchově aktivní látky, ředidla, barviva, látky ovlivňující přilnutí,

příspěvky pro snížení pění, koroze nebo vymývání nebo konzervační přísady pro zamezení mikrobiálního růstu. Prostředky podle vynálezu se také mohou vnášet do inertního adsorbentů, jako je prášková hlína nebo jako jsou granule křemelin, čímž se získají neprášivé insekticidní prášky nebo granule s neobvykle vysokou koncentrací účinných látek.

Prostředky podle vynálezu se mohou mísit s fungicidy, baktericidy, akaricidy, nematocidy, insekticidy nebo s jinými biologicky účinnými látkami k dosažení žádaných výsledků s minimálními náklady na čas, námahu a materiál. Množství takových biologicky účinných látek, přidávaných na každý hmotnostní díl prostředku podle vynálezu, může být hmotnostně 0,05 až 25 hmotnostních dílů. Vhodnými přísadami tohoto druhu jsou látky pracovníkům v oboru dobře známé. Některé dále uvádíme:

Fungicidy:

metyl-2-benzimidazolkarbamát /carbendazim/
 tetrametyltiouremsulfid /tiurem/
 n-dodecylguanidinacetát /dodin/
 manganetylenbisdiťiokarbamat /maneb/
 1,4-dichlor-2,5-dimetoxybenzen /chloroneb/
 metyl-1-/butylkarbamoyl/-2-benzimidazolkarbamát /benomyl/
 N-trichlormetyltiotetrahydroftalimid /captan/
 N-trichlormetyltioftalimid /folpet/
 1-/4-chlorfenoxi/-3,3-dimetyl-1-/1H-1,2,4-triazol-1-yl/-2-butenon/triadimefon/
 1-/4-fenylfenoxi/-3,3-dimetyl-1-/1H-1,2,4-triazol-1-yl/-2-butenol/bitertenol/
 1- 2-/2,4-dichlorfenyl/-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-metyl -1H-1,2,4-triazol /propanconazol/
 1- 2-/2,4-dichlorfenyl/-4-etyl-1,3-dioxolan-2-yl-metyl -1H-1,2,4-triazol /etaconazol/

Baktericidy:

tribezický síran mědi
 streptomycinsulfát

Akaricidy:

ester seneciové kyseliny s 2-sek.-butyl-4,6-dinitrofenolem /bisnapacryl/
 6-metyl-1,3-ditiolo- 2,3-B chinolin-2-on /oxytiochinox/
 etyl-4,4'-dichlorbenzilát /chlorbenzilát/
 1,1-bis-/p-chlorfenyl/-2,2,2-trichloretenol /dicofol/
 bis-/pentachlor-2,4-cyklopentadien-1-yl/ /dienochlor/
 tricyklohexylcínhydroxid /cyhexatin/
 hexakis-/2-metyl-2-fenylpropyl/distannoxan /fenbutinoxid/
 fenprothrin

Nematocidy:

S-metyl-1-/dimetylkarbamoyl/-N-/etylkarbamoyloxytioformimidát
 S-metyl-1-karbamoyl-N-/metylkarbamoyloxy/tioformimidát
 N-isopropylfosforeamidová kyselina ve formě O-etyl-O'-4-/metyltio/-m-tolyl diesteru /fenamiphos/

Insekticidy:

ester metylkarbamové kyseliny s 2,3-dihydro-2,2-dimetyl-7-benzofuranolem /carbofuran/
 O',O'-dimetyléster O- 2,4,5-trichlor-elfa-/chlormetyl/benzylfosforečné kyseliny /tetrachlorvinphos/
 2-merkaptointerová kyselina, dietyléster, S-ester s tionofosforečnou kyselinou, dimetyléster /malathion/

fosfortiová kyselina, 0,0-dimetyl, 0-p-nitrofenylester /metylperathion/
 metylkarbametová kyselina, ester s alfa naftolem /carbaryl/
 N'-/4-chlor-o-tolyl/-N,N-dimetylformamidin /chlordimeform/
 0,0-dietyl-0-/2-isopropyl-4-metyl-6-pyrimidylfosfortioát
 0,S-dimetylacetylfosforamidotionát /ecephat/
 0,S-dimetylfosforamidotionát /methamidophos/
 0-etyl-0-/4-nitrofenyl/fenylfosfonotionát /EPN/
 0,0-dietyl-0-p-nitrofenylfosfortionát /parathion/
 3-/fenoxyfenyl/metyl/-cis,trans-3-/2,2-dichloretenyl/-2,2-dimetylcyklopropankerboxylát
 /permethrin/
 /S-alfa-kyano-m-fenoxibenzyl/1R,3R/-3-/2,2-dibromvinyl/2,2-dimetylcyklopropankerboxylát
 /deltamethrin/
 kyano-/3-fenoxifenyl/metyl-4-chlor-alfa-/1-metyletyl/benzenacetát /fenvalerát/
 alfa-kyano-3-fenoxibenzyl-2,2-dimetyl-3-/2,2-dichlorvinyl/-cyklopropankerboxylát /cypermethrin/
 1-/4-chlorfenyl/-3-/2,6-difluorbenzoyl/močovina /diflubenzuron/
 dimetyl-N,N'-tiobis /N-metylimino/karboxyloxy etanimidotionát /tiodicarb/
 0,0-dietyl-0-/3,5,6-trichlor-2-pyridyl/fosfortioát /chlorpyrifos/
 N-/2-chlor-4-trifluormetylfenyl/-DL-valin//+/-kyano-/3-fenoxifenyl/metylester /fluvalinát/
 /S/-alfa-kyano-3-fenoxibenzyl-/1R, 3R/-3-/1,2,2,2-tetrabrometyl/-2,2-dimetylcyklopropankerboxylát /tralomethrin/
 0,0-dietyl-0-/5-fenyl-3-isoxazolyl/fosfortioát /isoxathion/
 0,0-dietyl-0-/1-fenyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl/fosfortioát /triazophos/.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Do vodného roztoku 32,88 g 50% formaldehydu o teplotě 70 °C v míchané tříhrdlé bečce se přidá přibližně 0,1 g 50% hydroxidu sodného k nastavení hodnoty pH na 9,0 až 10,0. Pak se přidá 4,3 g vody, pak 100 g technického metomylu a reakční teplota se pak udržuje na 45 °C po dobu 30 minut. Hodnota pH se pak nastaví kyselinou octovou na 6,7 a přidá se 1,7 g perlové močoviny. Vysoce citlivá kapalinová chromatografie čírého, pevných látek prostého embového roztoku ukazuje obsah 24,5 % metomylu, 57,8 % N-metylolmetomylu a 0,57 % nezreagovaného formaldehydu. Celkový obsah metomylu v systému /ve formě volného metomylu a metomylového derivátu/ je 73 %.

P ř í k l a d 2

Směs 1 600 g technického metomylu, 296 g paraformaldehydu /produktu společnosti Fisher Scientific Company/ a 200 g vody, obsahující 1,64 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného, se udržuje na teplotě 60 °C po dobu 25 minut ke ztekucení reakční hmoty. Reakční směs se pak nechá ochladit na teplotu 25 °C a hodnota pH se upraví z 9,2 na 6,6 přidáním 2,3 g ledové kyseliny octové. Přidá se roztok 28 g močoviny /produktu společnosti Fisher Scientific Company/ v 88 g vody k odstranění nezreagovaného formaldehydu. Nukleární magnetická rezonance za použití deuterovaného chloroformu jakožto rozpouštědla vykazuje dublet při 2,8 až 2,9 ppm charakterizující -NHCH₃ skupinu metomylu, singlet 3,0 ppm charakterizuje -NCH₃ skupinu N-metylolmetomylu a pík 4,8 ppm odpovídá -CH₂OH skupině N-metylolmetomylu. Hmotnostní poměr N-metylolmetomylu k metomylu je 2,4:1. Celkový obsah metomylu /ve formě volného metomylu a metylolového derivátu/ je 72 %.

Takto připravený produkt se nastříká nezředěný zvláknovací tryskou s řízenou velikostí kapek za vzniku rovnoměrného nástřiku na povrch citlivý k vodě. Nástřikové charakteristiky se porovnávají s charakteristikami získanými s normální vodou z vodovodu, která se nastříká stejným způsobem. Vytvořené kapky insekticidního koncentrátu podle tohoto příkladu mají průměr pod 100 mikrometrů, zatímco kapky vody z vodovodu mají průměr 100 až 150 mikrometrů.

P ř í k l a d 3

Opakuje se způsob podle příkladu 1 s tou výjimkou, že se místo kyseliny octové použije kyseliny fosforečné. Tento opakovaný příklad se označuje jako příklad 1/a/. Produkty podle příkladu 1/a/ a 2 se rozprostřou na skleněnou desku a ponechají se v laboratorní digestoři přes noc při teplotě 24 °C. Produkt podle příkladu 2 vykazuje krystalizaci zatímco produkt podle příkladu 1/a/, kdy se použilo netěkavé kyseliny fosforečné, zůstává kapalný. Po čtyřech dnech se produkt podle příkladu 2 téměř zcela přemění na metomyl, zatímco produkt podle příkladu 1/a/ je stále kapalný a obsahuje N-metylolmetomyl, jak dokládá chromatografie v tenké vrstvě na oxidu křemičitém ze použití etylacetátu jako elučního prostředku. Produkt nekrystaluje ani po skladování po dobu jednoho měsíce v uzavřené baňce udržované při teplotě -10 °C a oba jsou ředitelné jakýmkoliv podíly vody bez jevu krystalizace.

P ř í k l a d 4

Směs 32 g metomyly, 5,9 g paraformaldehydu, 2,0 g vody a 0,1 g triethylaminu se udržuje na teplotě 60 °C po dobu 10 minut, načež se okyslí fosforečnou kyselinou. Celkový obsah metomyly je přibližně 80 % a hmotnostní poměr N-metylolmetomyly k metomyly je přibližně 1,6:1. Směs nekrystaluje ani při prodlouženém skladování při teplotě -10 °C a je ředitelná ve všech podílech vodou bez jevu krystalizace.

P ř í k l a d 5

Směs 40 g technického oxemyly /připraveného parciálním stripováním produktu Vydat^R následovaným krystalizací/ 5,4 g paraformaldehydu a 10,8 g vody se zpracovává 0,06 50% vodného roztoku hydroxidu sodného a směs se udržuje na teplotě 45 °C po dobu jedné hodiny. Hodnota pH se pak nastaví na 6,7 kyselinou octovou a přidá se 0,56 g močoviny k odstranění nadbytku formaldehydu. Analýza nukleární magnetickou rezonancí vykazuje M-metyloloxemyl a oxemyl ve hmotnostním poměru přibližně 2:1. Celkový obsah oxemyly /ve formě volného oxemyly a metylovaného derivátu/ je 70 %. Formulace nevykrystaluje při udržování na teplotě -10 °C po dobu dvou týdnů. Je ředitelná ve všech podílech vodou.

P ř í k l a d 6

Produkt podle příkladu 1 se rozpustí v obchodním prostředku permethrinu /Ambush^R obsahující 26 % účinné látky/ při hmotnostním poměru účinných látek 2:1 až 1:2. Směs je stálá a stříkatelná při zředění vodou i bez zředění vodou.

P ř í k l a d 7

Prostředek podle příkladu 2 v nezředěné formě a roztok metomyly se srovnávají se zřetelem na počáteční a reziduální aktivitu. Každý se nastříká na rostlinu červených bobů /o výšce přibližně 178 mm/ za použití rozstřikovače Micromax se řízenou velikostí kapek pod úhlem 30° a rychlostí 18,3 m/min. Postříkané rostliny se udržují při teplotě 27 °C, při 50% relativní vlhkosti vzduchu a vystavují se po dobu 12 hodin/den umělému slunečnímu světlu. Rostliny se postříkají vždy dvěma insekticidy, listy se odřezávají v intervalech jednoho a pěti dní po postříkání a pak se umístí do oddělených Petriho misek. Larvy ve stadiu třetího instaru máry se umístí do každé Petriho misky a hodnotí se mortalita 48 hodin po umístění larev ve všech případech. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce a ukazují, že reziduální aktivita prostředku podle příkladu 2 je větší než samotného metomyly.

T a b u l k a

Ošetření	Použitá dávka účinné látky	Procentová mortalita /hodnocená za 48 hodin/	
		1 den	5 dní
	kg/ha		
Neošetřená kontrola	-	10	0
Rostok metomylu	0,022 4	95	45
	0,089 6	100	75
Prostředek podle příkladu 2	0,022 4	90	70
	0,089 6	100	100

P ř í k l a d 8

Při polní zkoušce v případě sojových bobů, určené k posouzení ničení housenky *Anticarsia gemmatilis* se porovnává prostředek podle příkladu 3 se samotným metomylem. Každá zkoušená látka se ředí na hmotnostně 0,26 % účinné látky a nastříká se na rostlinu soji tak, aby stékala. Nepozoruje se žádná fytotoxicita a po 11 dnech postřikání se zkoušenými prostředky jsou rostliny zcela prosté hmyzu.

P ř í k l a d 9

Při polních zkouškách se jabloně nakazí mšicemi a zkouší se prostředek podle příkladu 3 ve srovnání se samotným metomylem. Každá zkoušená látka se ředí na 0,007 (8% obsah účinné složky) a nastříká se na jabloně, aby stékala. Dále uvedené výsledky zkoušek byly získány sečítáním mšic na výhoncích v periodických intervalech.

Ošetření	Po postřikání	
	7 dní	14 dní
Neošetřená kontrola	150	49
Samotný metomyl	18	11
Prostředek podle příkladu 3	2	5

P ř í k l a d 10

Prostředky podle příkladu 2 a 3 se zkoušejí ve srovnání s použitím samotného metomylu při ničení šedivky na bavlníku */Heliothis/*. Zkoušené látky se nastříkají tak, aby stékaly na rostliny v dávce 225 g/ha metomylu /ve formě volné nebo formě metylolového derivátu/. Dále shrnuté výsledky ukazují, že produkt podle příkladu 3, který obsahuje netěkavou kyselinu jako stabilizátor, vykazuje vyšší zbytkovou účinnost než produkt podle příkladu 2, který obsahuje jako stabilizátor těžkovou kyselinu. Oba produkty vykazují lepší zbytkovou aktivitu než metomyl.

Prostředek	Procentové zničení jeden týden po aplikaci
metomyl /kontrola/	50
podle příkladu 2	90
podle příkladu 3	96

P ř í k l a d 11

Produkt podle příkladu 3 /1,0 g/ se ručně rozetře do 4,0 g montmorillonitové hlínky.

Vzniklá směs je volně tekoucí, prachu prostý prášek obsahující hmotnostně 16 % veškerého metomylu ve formě jak volného metomylu tak n-metylolového derivátu.

Volně tekoucí, prachu prosté granule obsahující hmotnostně 32 % celkového metomylu se připraví míšením prováděným podobným způsobem, 6,0 g křemeliny se 4,0 g produktu podle příkladu 3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Insekticidní prostředek obsahující reakční produkt formaldehydu nebo paraformaldehydu a karbamátového insekticidu v molárním poměru 1 : 0,75 až 1 : 2 insekticidu k formaldehydu, vyznačující se tím, že dále obsahuje karbamátový insekticid obecného vzorce I

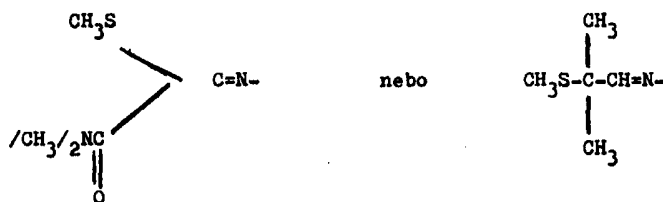


kde R^1 je atom vodíku nebo metylová skupina a

R^2 je skupina volená ze souboru zahrnujícího skupinu obecného vzorce



kde R^3 a R^4 znamenají na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,



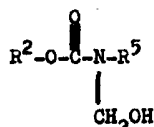
o hmotnostně 1 až 35 % vody, přičemž hmotnostní poměr reakčního produktu k nezreagovanému insekticidu je 1,5 : 1 až 20 : 1.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako insekticid obsahuje metomyl, tj. metylester metyl-N-(N-metylamínokarbonyloxy)-etanimidotioové kyseliny.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako insekticid obsahuje oxemyl, tj. metyl-N',N'-dimetyl-N-(metylkarbamoyl)-oxy-1-tioxaimidát.

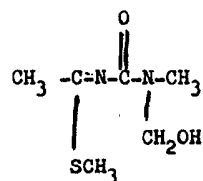
4. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako insekticid obsahuje aldicarb, tj. 2-metyl-2-(metyltio)propionaldehyd-O-(metylkarbamoyl)oxim.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako reakční produkt dosahuje sloučeninu obecného vzorce



kde R^2 má význam uvedený v bodu 1 a R^5 znamená atom vodíku, metylovou skupinu nebo skupinu vzorce CH_2OH .

6. Prostředek podle bodu 5, vyznačený tím, že jako reakční produkt obsahuje sloučeninu vzorce



7. Prostředek podle bodů 2, 3, 4 nebo 6, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně 5 až 20 % vody, vztaženo na hmotnost prostředku jako celku.

8. Prostředek podle bodu 7, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně 10 až 15 % vody, vztaženo na hmotnost prostředku jako celku.

9. Prostředek podle bodů 2, 3, 4 nebo 6, vyznačený tím, že hmotnostní poměr reakčního produktu k nezreagovanému insekticidu je 1,5 : 1 až 20 : 1.

10. Prostředek podle bodu 7, vyznačený tím, že hmotnostní poměr reakčního produktu k nezreagovanému insekticidu je 1,5 : 1 až 20 : 1.

11. Prostředek podle bodu 7, vyznačený tím, že má kyselou reakci.

12. Způsob výroby prostředku podle bodu 1, vyznačený tím, že se v přítomnosti zásady nechá reagovat karbamátový insekticid obecného vzorce I s formaldehyd nebo paraformaldehyd v molárním poměru 0,75 až 2,0 moly formaldehydu na mol karbamátového insekticidu ve hmotnostním množství 1 až 35 % vody, vztaženo na celkovou hmotnost vody a reakčních složek, při teplotě 0 až 100 °C za atmosférického nebo za autogenního tlaku po dobu 20 minut až 4 hodin.