



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(21) Patentansøgning nr.: 1505/79

(51) Int.Cl.⁴ A 01 N 55/04

(22) Indleveringsdag: 10 apr 1979

(41) Alm. tilgængelig: 13 okt 1979

(44) Fremlagt: 19 jun 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 apr 1978 GB 14341/78

(71) Ansøger: *Shell Internationale Research Maatschappij B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; Haag, NL

(72) Opfinder: John Stewart *Badmin; GB, Barry John *Mears; GB

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

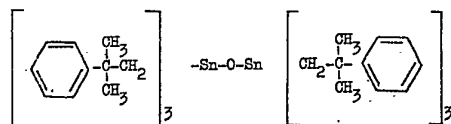
(54) **Acaricidt virksomme præparater indeholdende di(tri(2-methyl-2-phenylpropyl)tin)oxid og et pyrethroid samt fremgangsmåde til bekæmpelse af acarider**

(56) Fremdragne publikationer

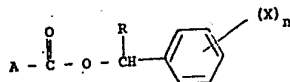
(57) Sammendrag:

1505-79

Præparater, der indeholder di/tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)-tin/oxid med formelen



og et pyrethroidinsecticid med den almene formel



hvor A betegner eventuelt substitueret aralkyl, alkyl eller cycloalkyl, navnlig substitueret cyclopropyl, R betegner hydrogen, cyano eller ethynyl, X betegner alkyl, alkenyl, aralkyl eller aryloxy, og n er 1 - 5, udviser synergistisk virkning mod acarider, f.eks. rød drivhusspindemide, *Tetranychus urticae*.

Den foreliggende opfindelse angår acaricide præparater og deres anvendelse.

Di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]oxid og dets anvendelse som miticid beskrives i britisk patentbeskrivelse nr. 1.327.336.

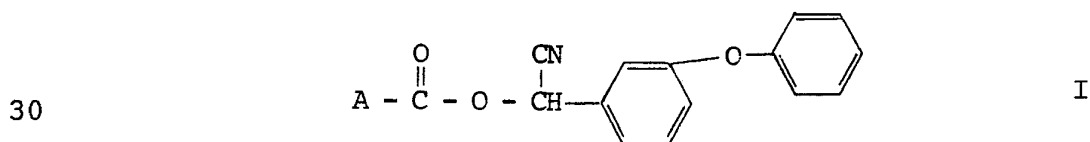
En klasse af insecticider, som sædvanligvis inden for fagområdet betegnes "pyrethroidinsecticider" kendes ligeledes, og forskellige eksempler på pyrethroidinsecticider og deres fremstilling er beskrevet i britisk patentbeskrivelse nr. 1.413.491 og USA-patentskrift nr. 3.835.178 og 3.996.244.

Det har nu overraskende vist sig, at blandinger af di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]oxid og visse pyrethroidinsecticider udviser synergistisk acaricid virkning mod fx rød drivhusspindemide, Tetranychus urticae.

Den foreliggende opfindelse angår et acaricidt præparat, hvilket præparat er ejendommeligt ved, at det indeholder

a) di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]oxid, i det følgende benævnt "fenbutatinoxid", med formlen
 $(\text{phenyl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-)_3\text{SnOSn}(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{phenyl})_3$ og

b) et pyrethroidinsecticid med den almene formel I



35 hvor A betegner α -isopropyl-4-chlorbenzyl, 2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl, 2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl eller 2-(2,2-dibromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl, idet bestanddelene a) og b) er til stede i et vægtforhold i området 1:10-50:1.

Vægtforholdet mellem pyrethroidinsecticidet og fenbutatin-oxid ligger fortrinsvis i området 5:1 - 1:25.

5 Det er klart, at forbindelsen med den almene formel I kan være til stede i form af et hvilken som helst af sine optiske eller geometriske isomere, f.eks. cis-trans, eller i form af en blanding af isomere, f.eks. et racemat. Der kan være en blanding af to eller flere forbindelser med den almene formel I til stede.

10 Særlig foretrukne er de forbindelser, der betegnes X og Y i nedenstående eksempel.

15 Ved blanding af fenbutatinoxid og pyrethroidinsecticidet fås ikke blot et acaricid med et bredere virkningsspektrum end hver bestanddel alene, men også en overraskende synergistisk virkning mod acarider, fx mod drivhusspindemide, *Tetranychus urticae*. Denne synergistiske virkning fremgik navnlig af nedenstående eksempler 2.

20 Et acaricide præparat ifølge den foreliggende opfindelse omfatter fortrinsvis også inerte bærere, især mindst to bærere, hvoraf mindst én er et overfladeaktivt middel.

25 En bærer kan være et fast eller flydende materiale, som kan være uorganisk eller organisk og af syntetisk eller naturlig oprindelse. Typiske faste bærere omfatter naturlige og syntetiske lerarter og silicater, f.eks. naturlige siliciumdioxid, f.eks. diatomjordarter, eller aluminiumsilicater, f.eks. kaolinit, montmorillonit eller glimmerarter. Typiske flydende bærere er ketoner, f.eks. methylcyclohexanon, aromatiske carbonhydrider, f.eks. methylnaphthalener, jordoliefraktioner, f.eks. ud-
30 fra jordolie fremstillede xylener eller lette mineralolier, og chlorerede carbonhydrider, fx carbontetrachlorid. Blandinger af væsker er ofte egnede.

35

- Der kan sættes ét eller flere overfladeaktive midler og/eller klæbemidler til præparatet. Et overfladeaktivt middel kan være et emulgerings-, et dispergerings- eller et befugtningsmiddel; det kan være ikke-ionisk eller ionisk. Der kan anvendes et hvilket som helst af de overfladeaktive midler, som sædvanligvis anvendes til formulering af insecticider. Eksempler på egnede overfladeaktive midler er natrium- og calciumsaltene af polyacrylsyrer og ligninsulfonsyrer, kondensationsprodukter af fedtsyrer eller aliphatiske aminer eller amider med mindst 12 carbonatomer pr. molekyle med ethylenoxid og/eller propylenoxid, fedtsyreestere af glycerol, sorbitan, saccharose eller pentaerythritol, kondensater af disse med ethylenoxid og/eller propylenoxid, kondensationsprodukter af fedtalkoholer eller alkylphenoler, f.eks. p-octylphenol eller p-octylcresol, med ethylenoxid og/eller propylenoxid, sulfater eller sulfonater af disse kondensationsprodukter, alkalimetall- eller jordalkalimetalsalte, fortrinsvis natriumsalte, af svovl- eller sulfonsyreestere, der indeholder mindst 10 carbonatomer pr. molekyle, f.eks. natriumlaurylsulfat eller natrium-sek.alkylsulfater, natriumsalte af sulfoneret ricinusolie, og natriumalkylarylsulfonater såsom natriumdodecylbenzensulfonat og polymere af ethylenoxid og copolymere af ethylenoxid og propylenoxid.
- Præparatet ifølge den foreliggende opfindelse kan f.eks. formuleres som et befugtligt pulver, som mikrokapsler, som et pudder, som granuler, som en opløsning, som et emulgerbart koncentrat, som en emulsion, som et suspensionskoncentrat eller som en aerosol. Præparatet kan have styrede frigivelsesegenskaber eller kan være egnet til anvendelse som lokkemadspræparat.
- Befugtelige pulvere indeholder sædvanligvis 25, 50 eller 75 vægtprocent aktiv bestanddel og kan ud over det inerte faste materiale indeholde 3 - 10 vægtprocent dispergerings-

- middel, og, om nødvendigt, 0 - 10 vægtprocent af et stabiliseringsmiddel, et penetreringsmiddel og/eller et klæbemiddel. Et pudder formuleres sædvanligvis som et pudderkoncentrat med en sammensætning som et befugteligt pulver, men uden et dispergeringsmiddel, og fortyndes ved anvendelsen med yderligere fast bærer til et præparat, der sædvanligvis indeholder 1/2 - 10 vægtprocent aktiv bestanddel.
- 5
- 10 Granuler har sædvanligvis en størrelse i området fra 10 til 100 BS mesh (1,676 - 0,152 mm) og kan fremstilles ved agglomererings- eller imprægneringsteknikker. Generelt indeholder granulerne 1/2 - 25 vægtprocent aktiv bestanddel og 0 - 10 vægtprocent additiver, f.eks. stabiliseringsmiddel, modificeringsmiddel til langsom frigivelse og/eller bindemiddel.
- 15
- Emulgerbare koncentre indeholder sædvanligvis ud over et opløsningsmiddel og, om nødvendigt, et coopløsningsmiddel, 10 - 50% w/v aktiv bestanddel, 2 - 20% w/v emulgeringsmiddel og 0 - 20% w/v andre additiver, f.eks. et stabiliseringsmiddel, et penetreringsmiddel og/eller en korrosionsinhibitor. Et suspensionskoncentrat er et stabilt, ikke-sedimenterende, flydende produkt og indeholder sædvanligvis 10 - 75 vægtprocent aktiv bestanddel, 0,5 - 15 vægtprocent dispergeringsmiddel, 0,1 - 10 vægtprocent suspenderingsmiddel, f.eks. beskyttelseskolloid og/eller thixotropimiddel, og 0 - 10 vægtprocent andre additiver, herunder f.eks. antiskummiddel, korrosionsinhibitor, stabiliseringsmiddel, penetreringsmiddel og/eller klæbemiddel, og som dispergeringsmiddel vand eller en organisk væske, hvori den aktive bestanddel er i det væsentlige uopløselig, idet visse organiske additiver og/eller uorganiske salte kan opløses i dispergeringsmidlet for at hjælpe til at forhindre sedimentation eller som anti-frostmiddel for vand.
- 20
- 25
- 30
- 35

De vandige dispersioner og emulsioner, der fremstilles ved at fortynde et befugteligt pulver eller et emulgerbart koncentrat ifølge den foreliggende opfindelse med vand ligger også inden for den foreliggende opfindelses rammer. Sådanne dispersioner og emulsioner kan være af vand-i-olie- eller olie-i-vand-type og kan have en tyk "mayonnaise"-lignende konsistens.

Et præparat ifølge den foreliggende opfindelse kan også indeholde andre bestanddele, f.eks. én eller flere forbindelser, der har pesticide, herbicide eller fungicide egenskaber, eller tiltrækkende midler, f.eks. pheromoner eller fødebestanddele, til anvendelse i lokkemads- og fældepræparater.

Den foreliggende opfindelse angår tillige en fremgangsmåde til at bekæmpe acarider på en lokalitet, ved hvilken fremgangsmåde der på lokaliteten påføres et acaricidt præparat ifølge den foreliggende opfindelse.

Den foreliggende opfindelse belyses nærmere ved følgende eksempel, hvori den forenede virkning af to pesticider analyseres ved fremgangsmåden ifølge Yun-Pie Sun og E.R. Johnson, Journal of Economic Entomology, 1960, bind 53, nr. 5, side 887 - 892.

Den forenede virkning af to pesticider analyseres således ved at bestemme de enkelte forbindelsers og blandinger af forbindelsernes faktiske toxicitetsindekser ved hjælp af dosis-mortalitetskurver.

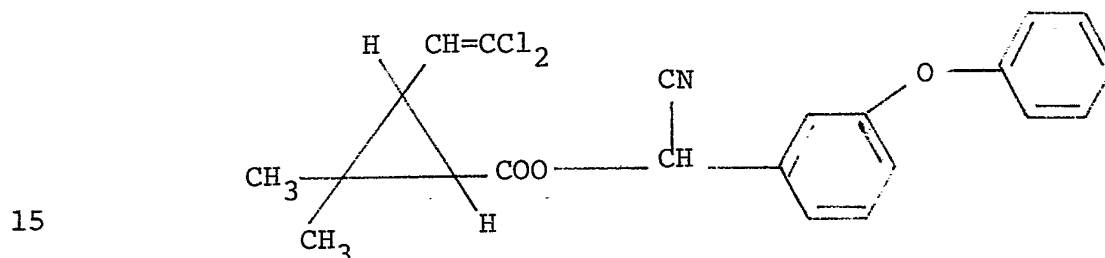
Den teoretiske toxicitet af blandingen er lig med summen over begge bestanddele af hver enkelt forbindelses procentdel multipliceret med dens respektive toxicitetsindeks. Derfor gælder følgende ligning:

$$\text{Co-toxicitets-} \quad \text{Faktisk toxicitetsindeks for blanding} \\ \text{koefficient} \quad = \frac{\text{Teoretisk toxicitetsindeks for blanding}}{\text{for blanding}} \times 100$$

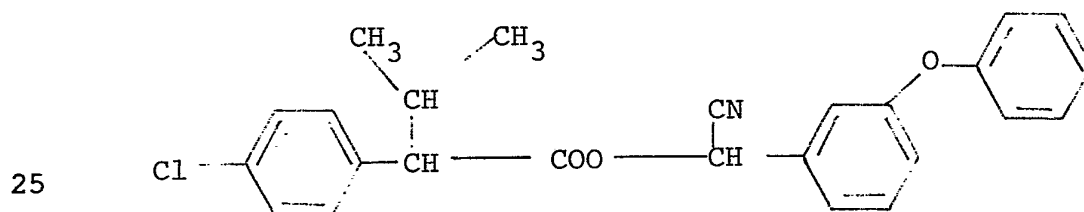
En blandings koefficient på omkring 100 indicerer, at der er sandsynlighed for at de to pesticider har en lignende virkning; af hinanden uafhængig virkning giver sædvanligvis en koefficient på mindre end 100, medens en koefficient, der er signifikant større end 100, stærkt indicerer synergisme.

De i eksemplet anvendte pyrethroidinsecticider er vist nedenfor.

10 Forbindelse X.



20 Forbindelse Y.



30 Eksempel 1

Pyrethroid/fenbutatinoxidblandingers virkning mod *Tetranychus urticae* (rød drivhusspindemide).

35 Den acaricide virkning af fenbutatinoxid, forbindelse X, forbindelse Y og blandinger deraf vurderes ved følgende metode.

Forbindelserne og blandingerne formuleres som opløsninger eller suspensioner i vand, der indeholder 20 vægtprocent acetone og 0,05 vægtprocent "Triton" [®] X-100 som befugtningsmiddel. De resulterende præparater indeholder

5 0,4 vægtprocent af den forbindelse eller blanding, der skal testes, og fortyndes derpå til dannelse af præparater, der indeholder forskellige koncentrationer. Bladskiver udskåret fra franske bønneplanter (*Phaseolus vulgaris*) sprøjtes med præparaterne og efterlades i 1/2 - 1

10 times tørringsperiode. Hver bladplade inokuleres derpå med 10 røde spindemider, og mortalitetstællinger udføres 24 timer efter inokuleringen. Ud fra disse resultater kan LC₅₀-værdierne (den koncentration i vægtprocent af aktivt materiale i præparatet, som kræves for at dræbe

15 50% af midpopulationen) beregnes.

Toxicitetsindæksene for forbindelserne og blandingerne beregnes under anvendelse af nedenstående formel og under anvendelse af fenbutatinoxid alene som standard:

20

$$\text{Toxicitetsindeks} = \frac{\text{LC}_{50}\text{-værdi for standard}}{\text{LC}_{50}\text{-værdi for forbindelse eller blanding}}$$

25 Cotoxicitetskoefficienterne beregnes derpå ved den ovenfor beskrevne måde. Resultaterne er anført i nedenstående tabel 1.

Tabel 1.

Aktivitet mod *Tetranychus urticae*.

30

Behandling	LC ₅₀ -værdi	Toxicitetsindeks	Cotoxicitetskoefficient (for blandinger)
Fenbutatinoxid	0,038	100	
Forbindelse X	0,21	18	
35 Forbindelse Y	0,24	16	
Fenbutatinoxid + forbindelse X (vægtforhold 1:5)	0,096	39	124
Fenbutatinoxid + forbindelse Y (vægtforhold 1:5)	0,084	45	151

Det fremgår, at cotoxicitetskoefficienterne i begge tilfælde klart er over 100, hvilket viser den synergistiske virkning af pyrethroid/fenbutatinoxidblandingerne.

■ EKSEMPEL 2

Den acaricide virkning af fenbutatinoxid, forbindelse Z (α -cyano-3-phenoxybenzyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat (fenpropanat) og blandingen deraf blev vurderet på tilsvarende måde som beskrevet i eksempel 1. Resultaterne er anført i nedenstående tabel 2.

Tabel 2

15 Aktivitet med *Tetranychus urticae*

	Behandling	LC ₅₀ -værdi	Toxicitets- indeks	Cotoxicitets- koefficient
20	Fenbutatinoxid	0,0018*	100	—
	Forbindelse Z	0,0021*	86*	—
	Fenbutatinoxid + forbindelse Z (i vægtforholdet 3:1)	0,0014*	129*	134*

25

*mortalitetstælling foretaget efter 72 timer

Også her fremgår det, at cotoxicitetskoefficienten er over 100, hvilket viser den synergistiske virkning af blandingen af fenbutatinoxid og pyrethroidet.

30

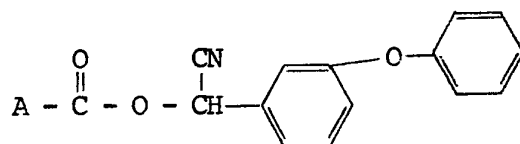
35

PATENTKRAV

1. Acaricidt præparat,
k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder

a) di[tri-(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]oxid med formlen
5 (phenyl-C(CH₃)₂-CH₂-)₃SnOSn(-CH₂-C(CH₃)₂-phenyl)₃ og

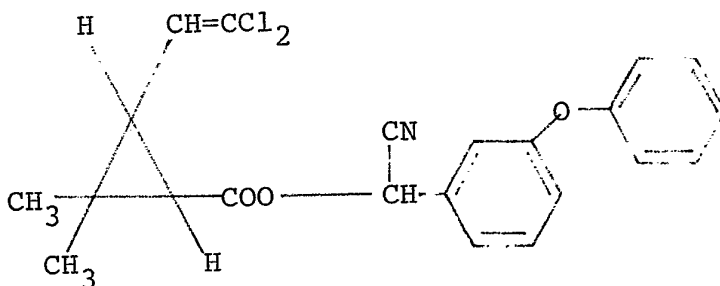
b) et pyrethroidinsecticid med den almene formel I



hvor A betegner α -isopropyl-4-chlorbenzyl, 2,2,3,3-tetramethylcyclo-
propyl, 2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl eller 2-(2,2-di-
10 bromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl, idet bestanddelene a) og b) er til
stede i et vægtforhold i området 1:10-50:1.

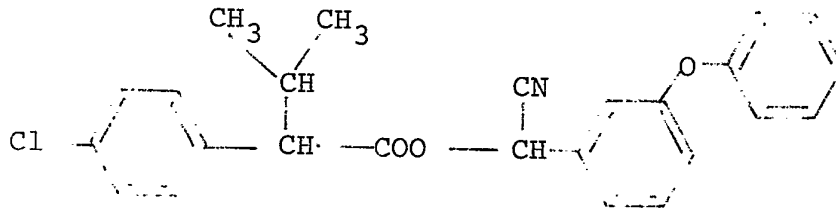
2. Præparat ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at bestanddelene a) og b) er til stede i et
vægtforhold i området 1:5-25:1.

15 3. Præparat ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen med den almene formel I
har formlen



4. Præparat ifølge krav 1 eller 2,

k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen med den almene formel I har formen



5. Fremgangsmåde til bekæmpelse af acarider på en lokalitet,

- 5 k e n d e t e g n e t ved, at der på lokaliteten påføres et acaricid præparat ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4.