

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

61780

Patent dodatkowy
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszono: 10.VII.1967 (P 121 624)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1971

Kl. 45 1, 9/02

MKP A 01 n, 9/02

UKD 632.951.2 : 547

Twórca wynalazku: Keizo Hamuro,

Właściciel patentu: Sumitomo Chemical Company, Ltd., Osaka (Japonia)

Środek owadobójczy

1
Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy, który jako składnik czynny zawiera mieszaninę dl-cis, trans-chryzantemianu 5-benzylo-3-furylometylu o wzorze 1 i dl-cis, transchryzantemianu 3,4,5,6-czterowodoroftalimidometylu o wzorze 2.

Istnieje duże zapotrzebowanie na środki owadobójcze dla potrzeb gospodarstwa domowego i rolnictwa, mające silne właściwości oszałamiania owadów przy równoczesnej nieszkodliwości dla ssaków. Wiadomo, że estry kwasu chryzantemowego użyte wraz z organicznymi związkami chloru mają silniejsze właściwości owadobójcze niż użyte bez tych związków. Jednakże tak zestawione środki mają tę wadę, że organiczne związki chloru są bardziej szkodliwe dla ssaków niż estry kwasu chryzantemowego.

Związek o wzorze 2 jest środkiem owadobójczym o silnym działaniu na owady, takie jak muchy domowe, komary, karaluchy itp. Właściwości oszałamiające tego związku stawiają go w rzędzie najskuteczniejszych estrów kwasu chryzantemowego, zarówno naturalnych jak i syntetycznych. Jednakże śmiertelność owadów przy użyciu tego związku nie zawsze jest duża, o ile związek ten jest stosowany sam. Z drugiej strony, związek o wzorze 1 również działa silnie zabójczo na wyżej wymienione owady, a równocześnie jego toksyczność w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych jest bardzo mała. Równocześnie jednak zdolność tego związku do oszałamiania owadów jest bardzo niewielka.

2
Stwierdzono, że przy jednoczesnym stosowaniu obu związków o wzorach 1 i 2 wady ich kompensują się i następuje synergiczne zwiększenie zarówno działania oszałamiającego, jak i zabójczego dla owadów.

Środek owadobójczy według wynalazku działa jako trucizna kontaktowa, układu oddechowego i przewodu pokarmowego. Odnacza się on szybkim działaniem oszałamiającym, owady i szybko działaniem zabijającym je, a równocześnie jest w niewielkim tylko stopniu szkodliwy dla zwierząt ciepłokrwistych. Synergiczne działanie przejawia się przy różnych stosunkach zawartości obu związków w mieszaninie, ale szczególnie korzystny jest środek, w którym związek o wzorze 1 jest zmieszany ze związkiem o wzorze 2 w stosunku wagowym 0,5 : 9,5 do 9,5 : 0,5.

Stosując środek według wynalazku można znacznie zmniejszyć ilość czynnego składnika niezbędną do całkowitego zabicia owadów, przy równocześnie nieoczekiwanie szybkim efekcie oszałamiającym owady.

Niżej podane przykłady wyjaśniają synergizm pomiędzy oboma związkami o wzorach 1 i 2.

25
Przykład I. Przy użyciu odwonionej nafty sporządza się oleisty preparat do rozpylania, zawierający tylko związek o wzorze 1 w ilości 0,01%, preparaty zawierające tylko związek o wzorze 2 w ilości 0,03%, 0,05%, 0,07% i 0,09% oraz preparaty zawierające 0,1% składników czynnych w po-

staci mieszaniny związków o wzorach 1 i 2 w stosunku 1:9, 3:7, 5:5 oraz 7:3. 0,7 ml próbki każdego preparatu rozpyla się pod ciśnieniem 1,7 atm. za pomocą rozpylacza w pudełku szklanym o wymiarach 70×70×70 cm. Efekt oszala-

Tablica 1

Preparat olejowy zawierający związek o wzorze 1		Preparat olejowy zawierający związek o wzorze 2		Preparat olejowy mieszany, zawierający związek o wzorze 1 i związek o wzorze 2		
Stężenie %	KT50 sek.	Stężenie %	KT50 sek.	Stosunek nr 1: nr 2	Stężenie %	KT50 sek.
—	—	0,1	78	—	—	—
0,01	> 600	0,09	83	1:9	0,1	67
0,03	> 600	0,07	96	3:7	0,1	83
0,05	453	0,05	107	5:5	0,1	91
0,07	352	0,03	172	7:3	0,1	130
0,1	310	—	—	—	—	—

Przykład II. Sporządza się preparat olejowy, zawierający tylko związek o wzorze 1, tylko związek o wzorze 2 oraz mieszaniny obu tych związków w stosunku 1:9, 3:7, 5:5 oraz 7:3 w celu zmieszania ich względnych wartości LC50, to jest stężenia wywołującego śmiertelność w 50%. Pomiar przeprowadza się metodą Campel's Turn Table Method [Soap and Sanitary Chemicals, tom 14, nr 6, 119(1938)], zaś teoretyczne wartości LC50 dla preparatów, w których użyto związki o wzorze 1 i 2 w ilościach dowolnych, aby uzyskać skutek, oznacza się metodą Yun-Pei Sun i in. [J.E.E. 53, str. 887—891, (1960)]. Wyniki podane w tablicy 2 wykazują, że przy zmieszaniu związków o wzorach 1 i 2 w jakimkolwiek stosunku, aktualna wartość zmierzona jest korzystniejsza od wartości obliczonej teoretycznie, co oznacza, że zgodnie z wynalazkiem uzyskuje się znaczne ulepszenie w zakresie stężenia śmiertelnego omawianych zwią-

Tablica 2

ków.

Preparat mieszany, zawierający związki o wzorze 1 i 2 zmieszane w stosunku nr 1: nr 2	LC50 (mg/100ml)	
	Aktualna wartość zmierzona	Teoretyczna wartość obliczona
0:10	120,0	120,0
1:9	29,0	41,4
3:7	10,5	17,9
5:5	7,7	11,4
7:3	5,9	8,4
10:0	6,0	6,0

Przykład III. Przygotowuje się 0,4% preparaty aerozolowe oparte na oleju oraz na wodzie, zawierające sam związek o wzorze 2 oraz mieszaninę obu tych związków w stosunku 1:1. Próbki tych preparatów rozpyla się w komorach Peet Gradys w ilości 650 ± 50 mg i oznacza efekt oszala-

Tablica 3

Aerozol	Ilość rozpylona w komorze mg/1,8x x1,8x 1,8 m	Efekt oszołomienia w % po upływie			Śmiertelność owadów w % w wyniku oszołomienia
		5 minut	10 minut	15 minut	
Olejowy ze związkiem 1	700	8,6	27,0	72,2	72,2
Olejowy ze związkiem 2	670	9,8	32,9	60,7	10,3
Olejowy ze związkami 1 i 2	680	15,8	68,9	93,5	93,5
Wodny ze związkiem 1	650	6,7	40,7	82,0	82,0
Wodny ze związkiem 2	625	10,5	50,3	73,9	8,4
Wodny ze związkami 1 i 2	625	19,9	75,0	96,0	96,0

Przykład IV. Sporządza się 10% emulsję zawierającą jako składnik czynny tylko związek o wzorze 1, tylko związek o wzorze 2 oraz mieszaninę związków o wzorach 1 i 2 w stosunku 1:9, 3:7, 5:5 oraz 7:3. Emulsje te rozcieńcza się wodą w celu sporządzenia próbek o różnych stężeniach. Po 200 ml każdej z tych próbek umieszcza się w zlewkach o pojemności 300 ml i wkłada dorosłe larwy komara domowego obserwując właściwości owadobójcze próbki. Wartości LC50 podano w tablicy 4. Teoretyczne wartości LC50 kombinacji związków o wzorach 1 i 2 podane w tej tablicy oznaczono w sposób opisany w przykładzie II. Z tablicy tej wynika, że mieszanina związków o wzorach 1 i 2 w jakimkolwiek stosunku działa skuteczniej niż to wynika z wyliczenia.

Tablica 4

Mieszane emulsje zawierające związki o wzorach 1 i 2 zmieszane w stosunku nr 1: nr 2	LC50 części na milion	
	Aktualna wartość zmierzona	Wartość teoretyczna
0:10	0,105	0,105
1:9	0,055	0,068
3:7	0,029	0,036
5:5	0,020	0,025
7:3	0,011	0,017
10:0	0,012	0,012

Środek owadobójczy według wynalazku stosuje się w sposób znany, na przykład traktując chronione przedmioty tym środkiem w postaci rozpylonego oleju, pyłu, emulsji, aerozolu, granulek, zwilżalnego proszku, z dodatkiem substancji stanowiącej przynętę dla owadów i ewentualnie znanych środków owadobójczych typu estrów kwasu chryzantemowego. Środek według wynalazku wytwarza się łatwo przy użyciu znanych metod, stosowanych do wytwarzania środków owadobójczych. Szczególnie korzystnie jest stosować środek według wynalazku w postaci aerozoli. Środek ten może być skutecznie stosowany zarówno jako środek oszala-
miający i jako środek zabójczy dla owadów w gospodarstwie domowym i w rolnictwie. Środek ten jest skuteczny przy zwalczaniu owadów we wszystkich stadiach ich rozwoju, jak jaja, larwy i osobniki dorosłe, na przykład do zwalczania much domowych, karaluchów itp.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej sposób wytwarzania środka według wynalazku. W przykładach tych części oznaczają części wagowe.

Przykład V. 1 część związku o wzorze 1 miesza się starannie z 9 częściami związku o wzorze 2. 0,2 g otrzymanej mieszaniny rozpuszcza się w 99,8 g odwonionej nafty, uzyskując olej do rozpylania.

Przykład VI. 5 części związku o wzorze 1 miesza się starannie z 5 częściami związku o wzorze 2. 0,4 g otrzymanej mieszaniny miesza się z 7,1 g ksylenu i 7,5 g odwonionej nafty i umieszcza w pojemniku aerozolowym. Po nałożeniu zaworu zamykającego wprowadza się do pojemnika pod ciśnieniem 85 g czynnika rozpylającego, na przykład freonu, chlorku winylu, skroplonego gazu ziemnego itp.

Przykład VII. 3 części związku o wzorze 1 i 7 części związku o wzorze 2 miesza się starannie. 0,4 g otrzymanej homogenicznej mieszaniny mie-

sza się z 13,6 g odwonionej nafty i 1,0 monooleinianu gliceryny jako emulgatorem, a następnie emulguje się dodając 50 g czystej wody. Emulsję umieszcza się w pojemniku aerozolowym wraz z 35 g mieszaniny 3:1 odwonionego butanu i odwonionego propanu, uzyskując aerozol oparty na wodzie.

Przykład VIII. 7 części związku o wzorze 1 miesza się dokładnie z 3 częściami związku o wzorze 2. 20 g otrzymanej mieszaniny miesza się z 25 g preparatu Sorpol 2020 będącego kopolimerem polioksyetylenu z fenylofenolem, wytwarzanego przez firmę Toho Kagakusha i 55 g ksylenu. Otrzymuje się homogeniczny koncentrat dający się emulgować.

Przykład IX. 5 części związku o wzorze 1 miesza się dokładnie z 5 częściami związku o wzorze 2. 50 g otrzymanej mieszaniny miesza się z 1,5 g estru kwasu siarkowego i wyższego alkoholu i 3,5 g ligniny. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 45 g ziemi okrzemkowej i starannie miesza, uzyskując zwilżalny proszek.

Przykład X. 2 części związku o wzorze 1 miesza się dokładnie z 8 częściami związku o wzorze 2 i 1 g otrzymanej homogenicznej mieszaniny rozpuszcza się w 30 ml acetonu, dodaje 99 g ziemi okrzemkowej przesianej przez sito nr 300 i miesza ugniatając. Po odparowaniu acetonu otrzymuje się preparat w postaci proszku.

W niżej podanych przykładach omówiono próby działania środka według wynalazku.

Przykład XI. Do komory szklanej o wymiarach 70×70×70 cm wpuszcza się swobodnie około 20 much domowych, a następnie w komorze rozpyla się równomiernie 0,7 ml środka o składzie podanym w przykładzie V, stosując ciśnienie rozpylania 1,7 atm, po czym obserwuje się efekt oszalamiający w miarę upływu czasu. Po upływie 10 minut zbiera się oszołomione muchy, przenosi

Tablica 5

Środek owadobójczy	Efekt oszalamiający w % w miarę upływu czasu									Śmiertelność w wyniku oszołomienia w %
	38"	53"	1'15"	1'45"	2'30"	3'30"	5'	7'	10'	
Preparat olejowy według przykładu V	48,8	71,8	88,7	96,9	100	100	100	100	100	100
Preparat olejowy zawierający 0,2% piretryn	25,2	57,7	73,1	88,6	93,7	97,9	100	100	58,6	58,6

je do czystej klatki i następnego dnia określa liczbę much żywych i martwych. Wyniki są podane w tablicy 5.

Przykład XII. Plastikową szalkę Petri'ego o wewnętrznej średnicy 14 cm i wysokości 7 cm pokrywa się na dnie drucianą siatką, na której

umieszcza się 10 dorosłych egzemplarzy brązowego karalucha i przykrywa szalkę drucianą siatką. Następnie szalkę łączy się ze szklanym cylindrem aparatu do wytwarzania mgły systemem Nagasawa (Bochu Kagahu, tom 18, str. 183—192, 1953) i rozpyla bezpośrednio na karaluchy preparaty aerozo-

lowe, wytworzone według przykładów VI i VII. Obserwuje się efekt oształamiania i po upływie 20 minut przenosi karaluchy do czystej klatki,

gdzie żywi się je i po 3 dniach ustala liczbę żywych i martwych. Wyniki prób podano w tablicy 6.

Tablica 6

Środek owadobójczy	Średnia dawka mg	Efekt oształomienia w % w czasie						Śmiertelność w %
		2'30"	5'	7'	10'	15'	20'	
Aerazol według przykładu VI	450	40,0	60,0	75,0	95,0	100,0	100	100
Aerazol według przykładu VII	500	25,0	50,0	65,0	80,0	95,0	100	100
Preparat OTA	475	25,0	35,0	55,0	60,0	65,0	90,0	80,0

Podany w tablicy 6 preparat OTA oznacza urzędowy preparat aerozolowy do badań, opracowany przez Związek Wytwórców Specjalistycznych Artykułów Chemicznych w Stanach Zjednoczonych Ameryki (Chemical Specialties Manufacturers Association of America).

Przykład XIII. Przygotowuje się emulsję przez rozcieńczanie wodą do 200-krotnej objętości środka otrzymanego według przykładu VIII oraz do 500-krotnej objętości środka otrzymanego we-

5 dług przykładu IX. Otrzymane emulsje wkrapla się za pomocą pipety na sklejkę o wymiarach 15 cm × 15 cm tak, aby uzyskać równomierną warstwę 5 ml/m². Po wysuszeniu emulsji w powietrzu na powierzchni tej umieszcza się 20 dorosłych much domowych, przykrywając je siatką z drutu o średnicy 9 cm i wysokości 1 cm, po czym obserwuje się efekt oształamiania, a po upływie 30 minut przenosi się muchy do czystej klatki, żywi je i następnego dnia ustala liczbę much żywych i martwych. Wyniki podano w tablicy 7.

Tablica 7

Środek owadobójczy	Efekt oształomienia w % w czasie							Śmiertelność w %
	2'30"	5'	7'	10'	15'	20'	30'	
200-krotnie rozcieńczony koncentrat według przykładu VIII	5,0	36,9	88,0	97,5	100	100	100	100
500-krotnie rozcieńczony koncentrat według przykładu IX	10,0	72,5	100	100	100	100	100	100
0,1%-owa emulsja piretryn	0	1,7	31,7	75,0	85,0	91,7	98,3	18,3

Przykład XIV. Wewnętrzną ściankę szalki Petri'ego o wewnętrznej średnicy 14 cm i wysokości 7 cm pokrywa się masłem, pozostawiając wolny pas nad dnem o wysokości około 1 cm. Na dnie szalki rozpyła się równomiernie preparat w proszku otrzymany w przykładzie X i umieszcza na nim 10 dorosłych prusaków, obserwując efekt oształomienia. Po upływie 10 minut owady przenosi się do innego naczynia i w 3 dni później

ustala ilość żywych i martwych. Wyniki są podane w tablicy 8.

Tablica 8

Środek owadobójczy	Efekt oształomienia w % w czasie				Śmiertelność %
	1'15"	2'30"	5'	10'	
Środek według przykładu X	85,0	100	100	100	100

Zastrzeżenia patentowe

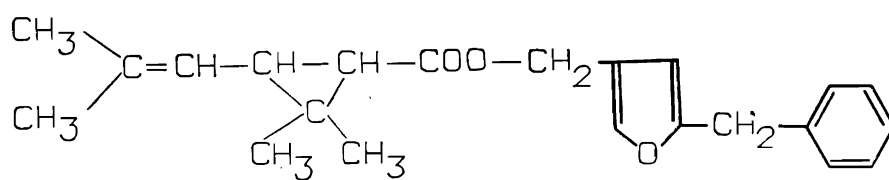
1. Środek owadobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera mieszaninę dl-cis, trans-chryzantemianu-5-benzyl-3-furylometylu oraz dl-cis, trans-chryzantemianu-3,4,5,6-czterowodoroftalimidometylu.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek składnika stanowiącego przynętę.

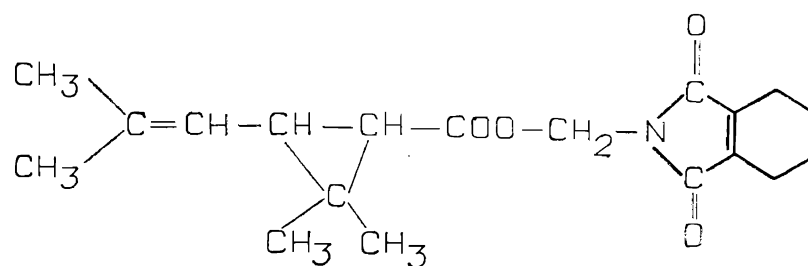
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę dl-cis, trans-chryzantemianu-5-benzyl-3-furylometylu oraz dl-cis, trans-chryzantemianu-3,4,5,6-czterowodoroftalimidometylu w stosunku wagowym tych składników 0,5:9,5 do 9,5:0,5.

Dokonano poprawek





WZÓR 1



WZÓR 2