



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 03 15 (P. 222732)

Pierwszeństwo: 79 03 16 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 80 12 01

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 15

CELESTALIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ A01N 25/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company Limited, Osaka
(Japonia)

Emulsja owadobójcza

1

Przedmiotem wynalazku jest emulsja owadobójcza typu olej w wodzie (zwana powszechnie wodną cieklą kompozycją).

Emulsja owadobójcza według wynalazku wykazuje działanie owadobójcze i roztopczobójcze takie same jak zwykłe kompozycje, jest stabilna i łatwa w stosowaniu.

Wady zwykle stosowanych ciekłych kompozycji szkodnikobójczych w postaci koncentratów do sporządzania emulsji, zawierających aktywny szkodnikobójczy składnik, syntetyczny środek powierzchniowo czynny i dużą ilość rozpuszczalnika organicznego, wynikają właśnie z cech obecnego w kompozycjach rozpuszczalnika. Cechą rozpuszczalnika jest palność, zły zapach, toksyczność i działanie drażniące w stosunku do ludzi, bydła i innych zwierząt domowych lub drobiu, oraz fitotoksyczność w stosunku do roślin uprawnych itp.

Higroskopijny proszek, który nie zawiera organicznego rozpuszczalnika, także nie jest w pełni zadowalający, gdyż trudno jest z niego otrzymać ciekły preparat do opryskiwania ze względu na pylenie się drobnego proszku. Nie jest wtedy możliwe stosowanie małych objętości przy wysokich stężeniach (mniej niż 300 ml na 1000 m³).

Z powyższych względów prowadzono badania nad ciekłymi wodnymi kompozycjami środków szkodnikobójczych i przezroczystymi emulsjami, w których to preparatach rozpuszczalnik organiczny lub nośnik preparatu pylistego zastępowano

2

wodą i w niej zawieszano lub rozpuszczano drobne cząstki hydrofobowego aktywnego składnika szkodnikobójczego.

Ponieważ ciekłe wodne kompozycje i przezroczyste zawiesiny przechowuje się w postaci ciekłej, to płyn do opryskiwania można sporządzać unikając powstawania pyłu. Odmierzanie objętości, rozcieńczanie i inne niezbędne operacje można wykonywać z łatwością, tak jak w przypadku zwykłych kompozycji ciekłych. Ponadto, omija się wszystkie lub prawie wszystkie problemy związane z rozpuszczalnikiem organicznym, takie jak działanie toksyczne lub drażniące dla ludzi, bydła i innych zwierząt domowych lub drobiu, albo działanie fitotoksyczne w stosunku do roślin uprawnych. Większość jednak z proponowanych dotychczas ciekłych wodnych kompozycji szkodnikobójczych jest zawiesinami stałych hydrofobowych środków o działaniu szkodnikobójczym, jak to np. opisano w japońskich zgłoszeniach patentowych (OPI) nr 126635/74, nr 76236/75 i nr 148627/77 (symbol OPI oznacza opublikowane nie badane japońskie zgłoszenie patentowe) oraz w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 071 617. Praktycznie nie opisano dotąd emulsji typu olej w wodzie, w której stosowano by oleisty związek szkodnikobójczy, ze względu na trudności w ustabilizowaniu jej właściwości fizycznych na dłuższy okres czasu.

Przezroczyste emulsje stosowane jako kompo-

zycie szkodnikobójcze opisano w japońskim opisie patentowym nr 20520/71 i japońskich zgłoszeniach patentowych (OPI) nr 54547/74 i nr 122628/77. Emulsje takie należą jednak do typu rozpuszczalnych w wodzie i wymagają stosowania dużej ilości syntetycznych środków powierzchniowo czynnych stosowania ogólnego dla zmniejszenia wielkości cząstek do poniżej 0,1 mikrona. Znane kompozycje zawierają rozpuszczalniki organiczne lub środki powierzchniowo czynne ogólnego stosowania, takie jak siarczany wyższego alkoholu, sulfonian wyższego alkoholu, sulfonian alkilowy, sulfonian arylo- wy, sulfonian alkiloarylowy lub produkty ich kondensacji z formaldehydem, ester kwasu tłuszczowego, eter alkilowy polioksyetyleny, eter arylo- wy polioksyetyleny, eter alkiłowoarylowy polioksyetyleny, pochodna fenolowa polioksyetylenofenylo- wa, pochodna alkiłowa polioksyetylenosorbitolu itp. Dotychczas nie rozwiązano problemu kosztów i toksyczności stosowanych w dużej ilości środków powierzchniowo czynnych.

Sposób wytwarzania owadobójczej emulsji typu olej w wodzie jest przedmiotem wielu badań.

Celem wynalazku jest opracowanie emulsji zawierającej jako aktywny, ciekły składnik związek fosforoorganiczny o rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 10°C wynoszącej 1000 ppm lub mniej, która zachowuje odpowiednie właściwości chemiczne i fizyczne w długim okresie czasu i charakteryzuje się działaniem owadobójczym porównywalnym z działaniem uprzednio opisanych znanych kompozycji, a pozbawionej wad związanych z toksycznością towarzyszącą stosowaniu dużej ilości środków powierzchniowo czynnych.

W wyniku powyższych badań autorzy wynalazku stwierdzili, że alkohol poliwinylowy i guma arabska są najbardziej odpowiednimi czynnikami dyspergującymi dla związków fosforoorganicznych o rozpuszczalności w wodzie wynoszącej w temperaturze 10°C 1000 ppm lub mniejszej, stosowanych jako ciekłe środki owadobójcze.

Przedmiotem wynalazku jest owadobójcza emulsja typu olej w wodzie, zachowująca swoje właściwości fizyczne i chemiczne w dłuższym okresie czasu. Stosowanie jej jest pozbawione wad towarzyszących stosowaniu środków powierzchniowo czynnych ogólnego stosowania i rozpuszczalników organicznych.

Przedmiotem wynalazku jest emulsja owadobójcza typu olej w wodzie, zawierająca jako czynny owadobójczo ciekły składnik 1–50% wagowych co najmniej jednego związku fosforoorganicznego o rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 10°C wynoszącej 1000 ppm lub mniejszej (nazywanego w opisie poprostu związkiem fosforoorganicznym) oraz 2–10% wagowych alkoholu poliwinylowego o stopniu polimeryzacji poniżej 1500 i stopniu hydrolizy około 70–90% molowych lub gumy arabskiej, 0,1–20% wagowych zagęszczacza i wodę do 100%.

Emulsję owadobójczą spełniającą opisane powyżej wymagania można w sposób ekonomiczny wytwarzać stosując prosty sposób, polegający na mechanicznym dyspergowaniu drobnych cząstek cieczy (tzw. drobnych kropelek) związku fosforoga-

nicznego w wodnym roztworze alkoholu poliwinylowego lub gumy arabskiej i dodaniu odpowiedniego zagęszczacza dla stabilizacji zawieszonych drobnych cząstek związku.

Poniżej podano krótki opis sposobu wytwarzania owadobójczej emulsji typu olej w wodzie według wynalazku. Owadobójczy ciekły związek fosforoorganiczny dodaje się do wodnego roztworu 2–10% wagowych alkoholu poliwinylowego lub gumy arabskiej i dysperguje cząstki składnika aktywnego, zwykle w pokojowej temperaturze lub ewentualnie w temperaturze podwyższonej do około 40–80°C. Stosuje się zwykle miesza- dło, takie jak T. K. Hommixer (homogenizator produkowa- ny przez Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. (lub mikser ogólnego zastosowania Shinagawa (produkowa- ny przez San-Ei Seisakusho, Ltd.). Wielkość zamulgowanych cząstek cieczy może wynosić od około 1 do 200 mikronów w zależności od intensywności mieszania i zawartości alkoholu poliwinylowego lub gumy arabskiej. Do określenia wielkości cząstek składnika aktywnego stosuje się mikroskop. Dla ochrony przed osiadaniami cząstek emulsji i dla poprawienia stabilności emulsji do- daje się wodny roztwór zagęszczacza. Otrzymana w taki sposób owadobójcza emulsja typu olej w wodzie pozostaje trwała w ciągu długiego okresu przechowywania.

Poniżej podano dla przykładu typowe związki fosforoorganiczne, jakie może zawierać emulsja według wynalazku.

Tiofosforan 0-/3-metylo-4-nitrofenylo/-0,0-dwu- metylu (nazwa rodzajowa fenitrotrion, w opisie określony jako związek 1), rozpuszczalność w wo- dzie, w temperaturze 10°C wynosi 5 ppm.

Dwutiofosforan S-/1,2-dwukarboetoksyetylo/-0,0- dwumetylowy (nazwa rodzajowa malation, zwią- zek 2), rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 10°C, wynosi 145 ppm.

Tiofosforan 0-/4-cyjanofenylo/-0,0-dwumetylu (nazwa rodzajowa Cyanox, produkowany przez Su- mitomo Chemical Company, Ltd., Japonia, zwią- zek 3), rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 10°C wynosi 28 ppm.

Dwutiofosforan S-[a-/etoksykarbonylo/benzylo]- -0,0-dwumetylu (nazwa rodzajowa cidial, związek 4), rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 10°C wynosi 4 ppm.

Tiofosforan 0-/2-izopropylo-4-metylo-6-piry- midy-nylo/-0,0-dwumetylu (nazwa rodzajowa diazinon, związek 5), rozpuszczalność w wodzie w tempe- raturze 10°C wynosi 50 ppm.

Odpowiednim alkoholem poliwinylowym, jaki można stosować w sposobie według wynalazku, jest alkohol o stopniu polimeryzacji niższym niż około 1500 i stopniu hydrolizy wynoszącym około 70–90% molowych. Przykładem takiego alkoholu jest Gohsenol GL-05 czyli alkohol poliwinylowy wy- tworzony przez Nippon Synthetic Chemical Indu- stry Co., Ltd. o stopniu polimeryzacji poniżej 1000 i stopniu hydrolizy 86,5–89% molowych.

Przykładem zagęszczaczy, które mogą być stoso- wane w emulsji według wynalazku są m. in. gu- ma tragakat, guma guarowa, alginian sodowy, kar-

boksymetyloceluloza sodowa, karboksymetyloskrobia sodowa, hydroksyetyloceluloza, metyloceluloza, kwas poliakrylowy lub jego pochodne itp. Ponadto można stosować handlowe zagęszczacze, takie jak Agrisol FL-100F produkcji ifrmy Kao-Atlas Co., Ltd. Primal ASE-60 produkcji firmy Japan Acrylic Chemical Co., Ltd. Rheogic 250H produkcji firmy Nihon Junyaku Co., Ltd. oraz Carbopol produkcji firmy B. F. Boodrich Company. Agrisol FL-100 stanowi roztwór wodny rozpuszczalnej w wodzie substancji typu polioliu o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Primal ASE-60 stanowi emulsję substancji typu usieciowanego kwasu poliakrylowego. Rheogic 250-H stanowi roztwór wodny rozpuszczalnej w wodzie substancji o wysokim ciężarze cząsteczkowym, który to roztwór składa się głównie z poliakrylanu sodu Carbol stanowi polimerykarboksywinyłowy o wysokim stopniu polimeryzacji. Zagęszczacze powyższe stosuje się w ilości 0,1–20% wagowych a optymalna ilość zależy od ich typu.

Ponieważ owadobójcze emulsje typu olej w wodzie nie zawierają rozpuszczalnika organicznego, pozbawione są tym samym wad, takich jak palność i zły zapach, działanie toksyczne lub drażniące dla ludzi, bydła i innych zwierząt domowych lub drobiu, albo działanie fitotoksyczne wobec roślin uprawnych. Ponadto, ze względu na dobre mieszanie się z wodą stosowana jest jako rozcieńczalnik do sporządzania płynów do opryskiwania. Charakteryzuje się ona łatwością przeprowadzania takich operacji jak odmierzanie, rozcieńczanie itp., w porównaniu ze znanymi kompozycjami.

Poniższe przykłady ilustrują szczegóły wytwarzania emulsji według wynalazku.

Przykład I. Każdy ze związków 1, 2, 3, 4 i 5 dodawano w ilości 10 g do 40 g wodnego roztworu zawierającego 10% wagowych Gohsenolu GL-05

i mieszano w pokojowej temperaturze w ciągu 5 minut za pomocą T. K. Hommixer'a.

Do mieszaniny dodano po 50 g zobojętnionego wodnego roztworu zawierającego 20% wagowych Agrisol'u FL-100F i mieszano łagodnie w ciągu kilku minut w pokojowej temperaturze. Otrzymano 100 g jednorodnej owadobójczej emulsji typu olej w wodzie, zawierającej 10% wagowych składnika aktywnego. Częstki zemulgowanego składnika aktywnego miały wielkość 1–40 mikronów.

Przykład II. 40 g związku 1 dodano do 50 g wodnego roztworu zawierającego 10% wagowych Gohsenolu GL-05 i mieszano w pokojowej temperaturze w ciągu 5 minut, stosując T. K. Homomixer i 5000 obrotów/minutę.

Do mieszaniny dodano 10 g zobojętnionego Agrisol'u FL-100F i mieszano łagodnie w ciągu kilku minut w pokojowej temperaturze. Otrzymano 100 g jednorodnej owadobójczej emulsji typu olej w wodzie zawierającej 40% wagowych związku 1. Częstki zemulgowanego składnika aktywnego miały wielkość 1–40 mikronów.

Przykład III. Powtórzono postępowanie z przykładu II, z tym, że mieszano przy 2500 obrotach na minutę. Otrzymano 100 g owadobójczej emulsji typu olej w wodzie zawierającej 40% wagowych związku 1. Częstki zemulgowanego składnika aktywnego miały wielkość 1–160 mikronów.

Przykład IV. Każdy ze związków 1–5 w ilościach podanych w tablicy 1 dodawano do wodnego roztworu Gohsenolu GI-05 lub gumy arabskiej, zgodnie z tablicą 1, i mieszano w pokojowej temperaturze w ciągu 5 minut, stosując T. K. Homomixer i 5000 obrotów/minutę. Do mieszaniny dodawano w pokojowej temperaturze wodny roztwór zagęszczacza wymienionego w tablicy 1 i całość mieszano, otrzymując w każdym 100 g emulsji typu olej w wodzie.

Tablica 1

Składnik aktywny, ilość	Gohsenol GL-05 lub wodny roztwór gumy arabskiej	Zagęszczacz ilość	Zawartość składnika aktywnego w procentach wagowych	Wielkość cząstek w mikronach
Związek 1, 20 g	Wodny roztwór 10% wagowych Gohsanolu GL-05, 50 g	Wodny roztwór 30% wagowych zobojętnionego Agrisolu FL-100F, 30 g	20	1–30
Związek 2, 40 g	Wodny roztwór 10% wagowych Gohsenolu GL-05, 50 g	Wodny roztwór 8% wagowych karboksymetylocelulozy sodowej, 10 g	40	1–40
Związek 3, 1 g	Wodny roztwór 10% wagowych gumy arabskiej, 50 g	Wodny roztwór 2% wagowych alginianu sodowego, 49 g	1	1–50
Związek 4, 5 g	Wodny roztwór 5% wagowych gumy arabskiej, 80 g	Wodny roztwór 2% wagowych Rheogic 250H, 15 g	5	1–50
Związek 5, 10 g	Wodny roztwór 10% wagowych Gohsenolu GL-05, 50 g	Wodny roztwór 25% wagowych zobojętnionego Agrisolu FL-100F, 40 g	10	1–30

Przykład V. Trwałość emulsji według wynalazku badano stosując emulsje otrzymane w przykładzie I, określane odpowiednio jako kompozycja 1 i kompozycja 3. Wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Emul-sja i skład-nik aktyw-ny	Warunki przechowywania	Pro-cent roz-kładu skład-nika aktyw-nego ^{x)}	Trwałość zawiesiny
Kom-pozy-cja 1 (związek 1)	40° 1 miesiąc	0	jednorodna zawiesina bez osiadania cząstek
	2 miesiące	0,3	jak wyżej
	3 miesiące	0,7	jak wyżej
	50°C		
	1 miesiąc	0,5	jak wyżej
	3 miesiące	2,0	jak wyżej
Kom-pozy-cja 3 (związek 3)	50°C		
	2 lata	2,0	jak wyżej
	40°C		
	1 miesiąc	0,2	jak wyżej
	2 miesiące	0,5	jak wyżej
	3 miesiące	1,2	jak wyżej
	50°C		
	1 miesiąc	0,8	jak wyżej
	3 miesiące	3,5	jak wyżej
	pokojuwa temperatura		
	2 lata	4,5	jak wyżej

^{x)} w stosunku do zawartości składnika aktywnego oznaczonej po sporządzeniu zawiesiny

W celu zademonstrowania skuteczności działania gumy arabskiej i alkoholu poliwinylowego jako środków dyspergujących w porównaniu z innymi rozpuszczalnymi w wodzie polimerami, przeprowadzono przykłady VI—XI.

Przykład VI. Sporządzono po 180 g wodnych roztworów zawierających po 2% wagowe następujących substancji: albumina, siarczan celulozy, alginian sodowy, karagen, poliwinylpirolidon, karboksymetyloceluloza, lignosulfonian sodowy, żelatyna, guma arabska i Gohsenol GL-05. Do każdego wodnego roztworu dodano 20 g każdego z pięciu ciekłych owadobójczych związków fosforoorganicznych wymienionych w tablicy 3. Aktywne składniki dyspergowano stosując T. K. Homomixer, otrzymując zemułgowane cząstki o wielkości 1—100 mikronów. Każdą z otrzymanych emulsji umieszczono w zamkniętym szklanym pojemniku, który przechowywano w stałej temperaturze 60°C w suszarce w ciągu 1 dnia i obserwowano trwałość zawiesiny. Wyniki obserwacji przedstawiono w tablicy 3.

Z tablicy 3 jasno wynika przydatność gumy arabskiej i alkoholu poliwinylowego jako środków dyspergujących.

Przykład VII. Przykład ten przeprowadzono dla wykazania, że ciekłe związki fosforoorganiczne o rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 10°C wynoszącej 1000 ppm lub mniejszej, są odpowiednie jako składniki aktywne emulsji według wynalazku ze względu na trwałość zawiesiny.

Po 20 części wagowych związków 1, 2, 3, 4 i 5 jako ciekłych owadobójczych związków fosforoorganicznych o rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 10°C wynoszącej 1000 ppm lub mniejszej, oraz fosforanu 0-/2,2-dwuchlorowinylo-/0,0-dwumetylu (nazwa rodzajowa dichlorowos, rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 10°C około 10000 ppm) i metylofosfonianu 3-cyjanofenylo-0,0-dwumetylu (rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 10°C około 6000 ppm), jako owadobójczych ciekłych związków fosforoorganicznych o rozpuszczalności w wodzie w temperaturze 10°C wyższej niż 1000 ppm, dodano oddzielnie do 80 części wagowych wodnego roztworu 2% wagowych Gohseno-

Tablica 3
Badanie trwałości zawiesiny zawierającej rozpuszczalny w wodzie polimer

Związek owadobójczy	Albu-mina	Siar-czano-wana celu-loza	Algi-nian sodowy	Kara-gen	Poliwi-nylopi-rolidon	Karbo-ksyme-tylo-celu-loza	Ligno-sulfo-nian sodowy	Żela-tyna	Guma arab-ska	Gahse-nol GL-05
Związek 1	x	x	x	Δ	x	x	Δ	x	o	o
Związek 2	x	x	x	Δ	x	x	Δ	x	o	o
Związek 3	x	x	x	Δ	x	x	Δ	x	o	o
Związek 4	x	x	x	Δ	x	x	Δ	x	o	o
Związek 5	x	x	x	Δ	x	x	Δ	x	o	o

Skala ocen trwałości zawiesiny

o — brak śladów skupienia się cząstek składnika aktywnego

Δ — cząstki składnika aktywnego skupiają się i zwiększają ale nie występuje rozdział fazy olejowej i wodnej

x — cząstki składnika aktywnego skupiają się, rozdział fazy olejowej i wodnej

lu GL-05 lub 80 części wagowych wodnego roztworu 2% wagowych gumy arabskiej. Całość dyspergowano stosując T. K. Homomixer i otrzymywano emulsje o wielkości cząstek 1–100 mikronów. Każdą z otrzymanych emulsji umieszczano w zamkniętym szklanym pojemniku, który przetrzymywano w suszarce w stałej temperaturze 50°C w ciągu jednego dnia i następnie obserwowano stabilność zawiesiny. Wyniki przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4
Badanie trwałości zawiesiny

Związek owadobójczy (rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 10°C)	Rozpuszczalny w wodzie polimer	
	Wodny roztwór Gohsenolu GL-05	Wodny roztwór gumy arabskiej
Związek 1 (5 ppm)	o	o
Związek 2 (145 ppm)	o	o
Związek 3 (28 ppm)	o	o
Związek 4 (4 ppm)	o	o
Związek 5 (50 ppm)	o	o
Fosforan 0-/2,2-dwuchlorowinylo/-0,0-dwumetylu (około 10.000 ppm)	x	x
Metylofosfonian 3-cyjanofenylo-0,0-dwumetylu (około 6.000 ppm)	x	(x

o — Brak śladów skupiania się cząstek składnika aktywnego

x — Cząstki składnika aktywnego skupiają się, rozdziela fazy olejowej i wodnej

Jak wynika z danych przedstawionych w tablicy 4, ciekłe związki fosforoorganiczne o rozpuszczalności w wodzie 1000 ppm lub mniejszej, tworzą bardzo trwałe zawiesiny i jak stwierdzono są odpowiednimi składnikami aktywnymi kompozycji według wynalazku.

Przykład VIII. Przykład ten przeprowadzono w celu wykazania skuteczności działania owadobójczych emulsji typu olej w wodzie.

Pięć emulsji typu olej w wodzie wytworzonych według przykładu I, zawierających w charakterze składników aktywnych po 10% wagowych związków 1, 2, 3, 4 i 5 (określanych odpowiednio jako kompozycje 1, 2, 3, 4 i 5), rozcieńczono wodą do stężenia 500 ppm i każdy roztwór w ilości 50 ml/3 donice podawano do hodowanych w donicach na stole obrotowym bakłażanów (gatunek Senryo nr. 2). Po wysuszeniu na powietrzu, poddane zabiegowi całkowicie rozwinięte liście umieszczano w plastikowych naczyniach razem z grupą dorosłych biedronek o 28 plamkach i pod koniec drugiego dnia notowano ich śmiertelność.

W powyższym doświadczeniu stosowano pięć kontrolnych kompozycji 1, 2, 3, 4 i 5 zawierających po 10% wagowych takiego samego składnika akty-

wnego jaki stosowano w kompozycjach 1, 2, 3, 4 i 5. Kompozycje kontrolne stosowano w sposób opisany powyżej.

Kompozycje kontrolne 1–5

- 5 Składnik aktywny (związek 1, 2, 3, 4 i 5) 10% wagowych
Sorpól 3005X (mieszanina niejonowego oraz anionowego środka powierzchniowo czynnego, produkcji firmy Toho Chemical Co. Ltd) 10% wagowych
10 Woda do 100%

Test powyższy powtarzano dwukrotnie i otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 5 w postaci średniej z dwóch doświadczeń.

Tablica 5

Emulsja/Kompozycja kontrolna	% śmiertelności biedronek o 28 plamkach
Kompozycja 1	100
Kompozycja kontrolna 1	100
Kompozycja 2	100
Kompozycja kontrolna 2	100
Kompozycja 3	100
Kompozycja kontrolna 3	100
Kompozycja 4	100
Kompozycja kontrolna 4	100
Kompozycja 5	100
Kompozycja kontrolna 5	100

Jak wynika z powyższej tablicy, wszystkie próbki emulsji owadobójczych typu olej w wodzie według wynalazku wykazały doskonałe działanie, takie same jak kompozycje kontrolne.

Przykład IX. Wodnymi roztworami kompozycji 1, 3, 4 i 5 oraz kompozycji kontrolnych 1, 3, 4 i 5, takich jakie stosowano w przykładzie VIII, o zawartości składnika aktywnego 500 ppm i 1000 ppm, w ilości 30 ml traktowano 2 donice Wagnera o powierzchni 0,01 m² zawierające sadzonki ryżu w stadium pączkowania, na których umieszczono natychmiast po wyłgnięciu larwy wołka ryżowego. Po upływie pięciu dni od traktowania sadzonki ryżu rozdrabniano w celu zbadania śmiertelności wśród larw. Test powtarzano dwukrotnie i otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 6 w postaci średniej z dwóch doświadczeń.

Jak wynika z powyższej tablicy, wszystkie próbki emulsji owadobójczych typu olej w wodzie według wynalazku wykazały doskonałe działanie, takie same jak kompozycje kontrolne.

Przykład X. Dla zbadania działania drażniącego owadobójczej emulsji według wynalazku typu olej w wodzie na błony śluzowe, przeprowadzono test na działanie drażniące oczu królika emulsji z przykładów II i IV (odpowiednio związek 1 i związek 2 jako składnik aktywny). Test prowadzono zgodnie z wytycznymi „Environmental

11
Tablica 6

Emulsja/Kompozycja kontrolna	% śmiertelności larw wółka ryżowego	
	500 ppm	1000 ppm
Kompozycja 1	100	100
Kompozycja kontrolna 1	100	100
Kompozycja 3	100	100
Kompozycja kontrolna 3	100	100
Kompozycja 4	100	100
Kompozycja kontrolna 4	100	100
Kompozycja 5	100	100
Kompozycja kontrolna 5	100	100

Protection Agency Guideline", Federal Register, 43, 37359-37360(1978).

W teście tym dwie owadobójcze emulsje typu olej w wodzie, zawierające po 40% wagowych takiego samego składnika aktywnego i przedstawione poniżej, stosowano jako kompozycje kontrolne.

Kompozycje kontrolne zawierające 40% wagowych koncentratu

	Kompozycja kontrolna 1	40% wagowych
5	Sorpol SM-100S (mieszanina niejonowego i anionowego środka powierzchniowo czynnego produkcji firmy Toho Chemical Co., Ltd).	15% wagowych
	Ksylen	do 100% wagowych
10	Kompozycja kontrolna 2	
	Związek 2	40% wagowych
15	Sorpol L550 (mieszanina niejonowego i anionowego środka powierzchniowo czynnego produkcji firmy Toho Chemical Co., Ltd)	11% wagowych
	Sorpol H770 (mieszanina niejonowego i anionowego środka powierzchniowo czynnego produkcji firmy Toho Chemical Co., Ltd)	1% wagowy
20	Epichlorohydryna	1% wagowy
	Ksylen	do 100% wagowych

25 Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 7, w której maksymalny całkowity stopień nasilenia reakcji drażniącej oraz stopień podrażnienia podano stosując skalę ocen opisaną w tablicy 8.

Tablica 7

Emulsja/Kompozycja kontrolna	Organ	Stopień podrażnienia							Maksymalna całkowita ilość punktów
		1	24	48	72	96	7	14	
		godzin			dni				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kompozycja według wynalazku (związek 1)	Rogówka								
	Zmętnienie — stopień nasilenia	0	0	0	0	0	0	0	
	Zajęty obszar	0	0	0	0	0	0	0	
	Tęczówka	0	0	0	0	0	0	0	
	Spojówka								
	Zaczerwienienie	1	0	0	0	0	0	0	
	Obrzęk	0	0	0	0	0	0	0	2,0/110
	Wydzielanie	0	0	0	0	0	0	0	
Kompozycja kontrolna (związek 1)	Rogówka								
	Zmętnienie — stopień nasilenia	0	1	1	1	1	1	0	
	Zajęty obszar	0	4	4	2—4	1—4	1—2	0	
	Tęczówka	1	1	0	0	0	0	0	
	Spojówka								
	Zaczerwienienie	2	2	2	1—2	1—2	1	0	
	Obrzęk	1—2	0	0	0	0	0	0	
	Wydzielanie	0	2	1—2	1—2	0—1	0	0	33,0/110
Kompozycja według wynalazku (związek 2)	Rogówka								
	Zmętnienie — stopień nasilenia	0	0	0	0	0	0	0	
	Zajęty obszar	0	0	0	0	0	0	0	
	Tęczówka	0	0	0	0	0	0	0	
	Spojówka								
	Zaczerwienienie	1	1	0	0	0	0	0	
	Obrzęk	0	0	0	0	0	0	0	
	Wydzielanie	0	1	0	0	0	0	0	4,0/110

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kompozycja kontrolna (związek 2)	Rogówka								
	Zmętnienie — stopień nasilenia	0	1	1	1	1	1	0	
	Zajęty obszar	0	4	4	2—4	1—4	1—2	0	
	Tęczówka	1	1	1	1	0	0	0	
	Spojówka								
	Zaczerwienienie	2	2	2	1—2	1—2	1	0	
	Obrzęk	3	1	0	0	0	0	0	
	Wydzielanie	0	1	0—1	0—1	0	0	0	82,3/110

Tablica 8

Organ	Stopień podrażnienia Skala ocen uszkodzeń oczu
1	2
1. Rogówka	
A. Zmętnienie — stopień zaciemnienia (obszar odczytu)	
Brak zmętnienia	0
Rozsiane lub rozproszone zmętnienie, wyraźnie widoczne szczegóły tęczówki	1
Łatwo dostrzegalne przezroczyste powierzchnie, szczegóły tęczówki nieco zaciemnione	2
Nieprzezroczyste powierzchnie, niewidoczne szczegóły tęczówki, wielkość źrenicy ledwie dostrzegalna	3
Zaciemnienie, tęczówka niewidoczna	4
B. Zajęty obszar rogówki	
1/4 lub mniej ale nie zero	1
Więcej niż 1/4, mniej niż 1/2	2
Więcej niż 1/2, mniej niż 3/4	3
Więcej niż 3/4 do całej powierzchni	4
Punkty A×B×5, maksymalna całkowita ilość punktów = 80.	
2. Tęczówka	
A. Wartości	
Normalna	0
Rozszerzenie powyżej normalnego, przekrwienie, obrzmienie, dookołarogówkowe uszkodzenie (dowolny objaw lub wszystkie objawy albo ich dowolna kombinacja), tęczówka wciąż reaguje na światło (powolne reagowanie przyjmuje się za pozytywne)	1
Brak reakcji na światło, krwotok, duże uszkodzenie (dowolny objaw lub wszystkie)	2

Tablica 8 c.d.

1	2
Punkt A×5, maksymalna możliwa ilość punktów = 10.	
3. Spojówki	
A. Zaczerwienienie (odnosi się wyłącznie do spojówki powiekowej)	
Naczynia normalne	0
Naczynia zdecydowanie rozszerzone ponad normę	1
Bardziej rozlane, barwa głęboko karmazynowa, poszczególne naczynia trudno dostrzegalne	2
Rozlana krwista czerwień	3
B. Obrzęk	
Brak obrzmienia	0
Obrzmienie powyżej normalnego (w tym także błony mrugającej)	1
Widoczne obrzmienie z częściowym wywróceniem powiek	2
Obrzmienie z zamknięciem do około połowy powiek	3
Obrzmienie z zamknięciem powiek od około połowy do całkowitego	4
C. Wydzielanie	
Brak wydzielania	0
Wydzielanie różniące się od normalnego (nie dotyczy małej ilości obserwowanej w wewnętrznych zwierzętach)	1
Wydzielanie i wilgotnienie powiek i włosów do nich przylegających	2
Wydzielanie i wilgotnienie powiek i znacznej powierzchni dookoła oka	3
Punkty (A+B+C) × 2, maksymalna ilość punktów = 20.	
Maksymalna całkowita ilość punktów jest sumą punktów dla rogówki, tęczówki i spojówki.	

Przykład XI. Test na toksyczność ostrą prowadzono podając doustnie rozcieńczony roztwór każdej z emulsji według przykładu IV, zawierającą związek 1 jako składnik aktywny, oraz kompozycję kontrolną (rozcieńczoną destylowaną wodą) o składzie podanym poniżej, grupom myszy szczepu dd (każda grupa składała się z 10 myszy płci żeńskiej i 10 myszy płci męskiej) w ilości 20 ml/kg ciężaru ciała. Po upływie 2 tygodni od podania obserwowano ilość martwych myszy. Wyniki przedstawiono w tablicy 9, podając wartość LD_{50} obliczone metodą podaną przez Litchfielda i Wilcoxoną w J. Pharmacol, Exptl. Therap., 90, 99 (1949).

Toksyczność przy podawaniu doustnym myszom

Składnik aktywny	Testowana kompozycja	LD ₅₀ mg/kg	
		myszy męskie	myszy żeńskie
Związek 1	Emulsja według wynalazku (przykład IV)	2,480	3,590
Związek 1	Kompozycja kontrolna *	1,510	2,260

Związek 1	20% wagowych
Sorpol SM-100S	15% wagowych
Ksylvn	do 1000% wagowych

Zastrzeżenia patentowe

35 6. Emulsja według zastrz. 1, **znamienna** tym, że jako związek fosforoorganiczny zawiera tiofosforan 0-/2-izopropiło-4-metyło-6-pyrymidynylo/-0,0-dwumetylu.