

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 346

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 451,9/36

Zgłoszono: 28.IX.1968 (P. 129 276)

Pierwszeństwo: 29.IX.1967 Szwajcaria

MKP A01n 9/36

Opublikowano: 3.I.1974

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek owadobójczy i roztoczobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy i roztoczobójczy, zawierający jako czynny składnik estry tiazolinylopirydylowe kwasu fosforowego lub kwasu tiofosforowego.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3244586 znane są estry chlorowcopirydylowe kwasu fosforowego o właściwościach bakterio-bójczych, a w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3326752 omówiono estry cyjanopirydylowe kwasu fosforowego i kwasu tiofosforowego o właściwościach pasożyto-bójczych.

Stwierdzono, że bardzo silne właściwości owadobójcze i roztoczobójcze wykazują estry tiazolinylopirydylowe kwasu fosforowego lub kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają niższe rodniki alkilowe lub alkenylo-
5
10
15
20
25
30
albo niższe rodniki alkilowe podstawione chlorowcem o liczbie atomowej nie większej niż 35 i/lub niższą grupę alkoksylową, R_3 oznacza atom wodoru, atom chlorowca o liczbie atomowej nie większej niż 35 lub niższy rodnik alkilowy, X i Y niezależnie od siebie oznaczają atomy tlenu lub siarki, a n oznacza liczbę 1 lub 2.

Niższymi rodnikami alkilowymi R_1 , R_2 i R_3 są rodniki zawierające 1—4 atomów węgla, na przykład rodnik metylowy, etylowy, propylowy lub butylowy, przy czym R_3 korzystnie oznacza rodnik metylowy. R_1 i R_2 jako niższe rodniki alkenylo-
30
we oznaczają na przykład rodniki allylowe,

2

metallilowe lub propenylowe. Rodnikami chlorowcoalkilowymi R_1 i R_2 są również rodniki o 1—4 atomach węgla, podstawione jednym lub kilkoma atomami chloru i/lub bromu, przy czym korzystnie są to rodniki β — chloroetylowe. Grupą alkoksylową jako podstawnikiem niższego rodnika alkilowego R_1 lub R_2 jest również grupa o 1—4 atomach węgla, korzystnie grupa metoksylowa. Szczególnie cenne są te związki o wzorze 1, w którym R_3 oznacza atom wodoru.

Jako resztę tiazolinylopirydylową we wzorze 1 rozumie się zawsze 2' — tiazolinylo -2- pirydylową o wzorze 2.

Estry kwasu fosforowego o wzorze 1 są trwałymi, często krystalicznymi substancjami, rozpuszczalnymi w organicznych rozpuszczalnikach. Z kwasami nieorganicznymi i organicznymi kwasami sulfonowymi tworzą one sole addycyjne na przykład z kwasami chlorowcowodorowymi, z kwasem fosforowym, azotowym, siarkowym, nadchlorowym, z kwasami alkanosulfonowymi itp. Sole te stanowią korzystne składniki czynne środka według wynalazku.

Badania przeprowadzone ze związkami o wzorze 1 i ich solami w odniesieniu do owadów i pajęczaków wykazały, że związki te są dobrymi, a nawet bardzo skutecznymi truciznami kontaktowymi i żołądkowymi, jak również, że działają one systemicznie. Tak na przykład stwierdzono, że związki o wzorze 1 i ich sole mają bardzo

skuteczne i długotrwałe działanie na owady z rodziny Muscidae, Stomoxidae i Culicidae, na przykład na uodpornione i normalnie wrażliwe muchy domowe (*Musca domestica*) i komary (*Stomoxys calcitrans*) i moskity (na przykład *Aedes aegypti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*), na owady z rodziny Curculionidae, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae i Chrysomelidae, na przykład na wołkę zbożowego (*Sitophilus granarius*), strąkowca fasolowego (*Bruchidius obtectus*), skórnikowate (*Dermestes vulpinus*), mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*), stonkę ziemniaczaną (*Leptinotarsa decemlineata*) i ich larwy, a także na owady z rodziny Pyralidae, na przykład gąsienice moliaka mącznego (*Ephestia kuehniella*), z rodziny Blattidae, na przykład czarnuchy kuchenne (*Phyllodromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blattella orientalis*), z rodziny Aphididae, na przykład mszyce (*Aphis fabae*), z rodziny Pseudococcidae, na przykład wesz cytrusową (*Planococcus citri*) i z rodziny Locustidae, na przykład szarańcza wędrująca (*Locusta migratoria*). Doświadczenia przeprowadzone z mszycami i szarańczą wykazały, że związki te wywierają również działanie systemiczne.

Związki o wzorze 1 wykazują również skuteczne działanie na pajęczaki w stadiach larwalnych i na osobniki dorosłe, zwłaszcza na kleszcze, na przykład z rodziny Ixodidae i Argasidae.

W mieszaninie ze związkami działającymi synergicznie, na przykład z estrem dwubutylovym kwasu bursztynowego lub tlenkiem piperonylobutyli i podobnie działającymi związkami pomocniczymi, jak olej oliwkowy lub olej arachidowy, rozszerza się znacznie zakres skuteczności związków o wzorze 1, a zwłaszcza wzmacnia się ich działanie owadobójcze i roztoczobójcze. Owadobójcze

właściwości tych związków można również zwiększyć lub dostosować do danych warunków przez dodatek znanych środków owadobójczych, na przykład estrów lub amidów kwasu fosforowego, fosfonowego, tiofosforowego i dwutiofosforowego, estrów kwasu karbaminowego, chlorowcowęgłowodorów, na przykład dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu i jego analogów lub piretryn i związków synergicznych.

Badania dotyczące skuteczności związków o wzorze 1 i ich soli oraz sposoby wytwarzania środków zawierających te związki jako składniki czynne opisano w niżej podanych przykładach.

Przykład 1. Partie po 100 larw *Boophilus microplus* liczących 2–4 tygodni i należących do szczepu Ridgeland odpornego na działanie znanego środka Delnav (tabela 1 i 2) oraz należących do szczepu Las Guerisas, odpornego na działanie znanego środka Diazinon (tabela 3) umieszczono na filtrze o średnicy 11 cm w szalce Petriego o średnicy 15 cm, do której uprzednio wiano 3 ml roztworu w rozcieńczonym wodą acetonie substancji badanej lub substancji porównawczej (kolumna 1 tabel 1 i 2). Roztwory te wytwarzano przez rozpuszczenie danej substancji w acetonie i rozcieńczeniu wodą tak, aby stosunek objętościowy acetonu do wody wynosił 1:20, zaś stężenie badanej substancji wynosiło 0,002% w stosunku do ciężaru roztworu. Dalsze 4 ml tego roztworu wiano na filtr, przykryto larwy drugim filtrem, na który wiano dalsze 3 ml roztworu. Po upływie 10 minut przeniesiono larwy na świeży filtr i pozostawiono w temperaturze pokojowej, przy względnej wilgotności powietrza 85%. Po upływie 3, 4, 6, 8, 15 i 24 godzin ustalono liczbę larw niezdolnych do biegania. Wyniki badań podano w tabeli 1 i 2.

Tabela 1

Substancja badana	Stężenie substancji badanej	% niezdolnych do biegania	
		po 3 godzinach	po 4 godzinach
Tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydyli-2]	0,002%	30	100
Tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-[3,5,6-trójkloropirydyli-2] (znany z francuskiego opisu patentowego nr 1 360 901)	0,002%	4	28

Tabela 2

Substancja badana	Stężenie substancji badanej	% niezdolnych do biegania		
		po 4 godzinach	po 6 godzinach	po 8 godzinach
Tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydyli-2]	0,002%	41	93	100
Tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-[3,5,6-trójkloropirydyli-2] (znany z francuskiego opisu patentowego nr 1 360 901)	0,002%	26	57	82

Przykład II. 10 dorosłych samic odpornego kleszcza szczepu Biarra, gatunku *Boophilus microplus* (kleszcze bydlęce), zanurza się na okres 3 minut w roztworach substancji badanych, podanych w tabeli 3.

Substancje te rozpuszcza się w acetonie i rozcieńcza wodą tak, aby otrzymać roztwór o stężeniu 5% w stosunku wagowym. Tak potraktowane

kleszcze suszy się następnie lekko bibułą filtracyjną i umieszcza w szklanych probówkach w temperaturze 27°C i w powietrzu o wilgotności względnej 85%. Miara skuteczności badanej substancji jest składanie jaj przez kleszcze i wykluwanie się larw z jaj. Składanie jaj określa się po upływie 5, 10 i 15 dni. Wyniki podano w tabeli 3.

Tabela 3

Substancja badana	Stężenie substancji badanej	Liczba złożów jaj	Stopień wykluwania się	Skuteczność
Tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu-2]	0,05%	4	0	100%
Tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-[2-izopropilo-4-metylopirymidylu-6] czyli preparat Diazinon, znany z opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 710 652	0,05	10	10	0%

Wytwarzanie środków owadobójczych i roztoczobójczych zawierających jako składnik czynny związek o wzorze 1 odbywa się w znany sposób przez dokładne wymieszanie i zmielenie składnika czynnego o wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem substancji dyspergujących lub rozpuszczalników, nie reagujących ze składnikiem czynnym. Środki według wynalazku są wytwarzane w postaci proszków do opylania, proszków do posypywania, granulatów ewentualnie otaczanych powłoką lub nasycanych, a także w postaci koncentratów dających się dyspergować w wodzie, a mianowicie jako proszki dające się zwilżyć wodą, jako pasty i emulsje oraz w postaci ciekłej jako roztwory i aerozole.

Stężenie składnika czynnego w środkach według wynalazku wynosi 0,01—80% w stosunku do ciężaru środka. Do środków według wynalazku można dodawać również inne składniki biocydowe, na przykład substancje owadobójcze, roztoczobójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze, substancje bakteriostatyczne lub substancje nicieniobójcze, a także sztuczne nawozy, pierwiastki śladowe i tym podobne.

Poniżej podano przykładowe składy środków owadobójczych i roztoczobójczych według wynalazku. W przykładach tych określenie „części” oznacza części wagowe o ile nie podano inaczej.

Przykład III. a) 10% i b) 2% proszku do opylania stosuje się następujące składniki:

a) 10 części tiofosforanu 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu-2], 5 części silnie zdyspergowanego dwutlenku krzemu 85 części talku,

b) 2 części tiofosforanu 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu-2], 1 część silnie zdyspergowanego dwutlenku krzemu, 97 części talku.

Składnik czynny miesza się i miele z nośnikiem. Otrzymane środki do opylania nadają się na przykład do zwalczania czarnucha kuchennego i mrówek domowych.

Przykład IV. Środek do posypywania. W celu wytworzenia 25% środka do posypywania stosuje się następujące składniki:

25 części tiofosforanu 0,0-dwu-n-propylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu-2]

0,25 części emulgatora, będącego zestawem alkiloarylopolietylenoglikolu i soli wapniowej kwasu alkiloarylosulfonowego,

50 części krzemionki,

24,75 części dwuwodnego siarczanu wapniowego.

Składnik czynny miesza się starannie z krzemionką, a następnie z siarczanem wapniowym. Otrzymany środek nadaje się zwłaszcza do dezynfekcji gruntu.

Przykład V. Proszek do opryskiwania. W celu wytworzenia a) 50% i b) 10% proszku do opryskiwania stosuje się następujące składniki:

a) 50 części tiofosforanu 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu-2],

5 części produktu kondensacji kwasu naftaleno-sulfonowego, benzenosulfonowego i aldehydu mrówkowego,

5 części kredy Champagne,

20 części dwutlenku krzemu,

15 części kaolinu,

5 części soli sodowej oleilometylotauryny.

b) 10 części fosforanu 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu 2],

3 części mieszaniny soli sodowych siarczanów nasycanych alkoholi tłuszczowych,

5 części produktu kondensacji kwasu naftaleno-sulfonowego z aldehydem mrówkowym,

82 części kaolinu.

Składnik czynny miesza się i miele z pozostałymi dodatkami. Otrzymuje się proszek, który można w dowolnym stosunku rozcieńczać wodą, uzyskując zawiesiny nadające się do zwalczania owadów oraz kleszczy u zwierząt domowych i bydła.

Przykład VI. Koncentrat emulsyjny. W celu wytworzenia 25% koncentratu emulsyjnego miesza się następujące składniki:

25 części tiofosforanu 0,0-dwuetylo-0-[5-(2'-tiazolinylo)-pirydylu-2],

2,5 części epichlorohydryny,

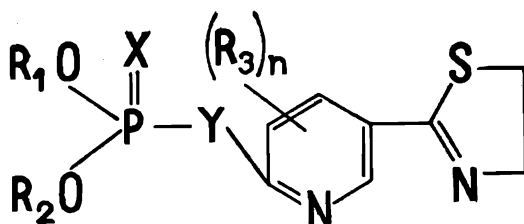
5 części emulgatora złożonego z alkiloarylopolietylenoglikolu i soli wapniowej kwasu alkiloarylosulfonowego,

67,5 części ksylenu.

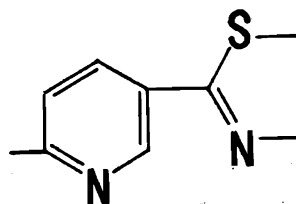
Koncentrat ten można rozcieńczać wodą dowolnie tak, aby otrzymać środki nadające się do stosowania do spryskiwania roślin lub do ochrony zapasów. Emulsje te nadają się zwłaszcza do zwalczania kleszczy u zwierząt domowych i bydła.

Zastrzeżenie patentowe

Środek owadobójczy i roztoczebójczy, **znamienny** tym, że jako czynny składnik zawiera co najmniej jeden ester tiazolinylopirydylowy kwasu fosforowego lub kwasu tiofosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają niższe reszty alkilowe lub alkenylowe albo niższe reszty alkilowe podstawione chlorowcem o liczbie atomowej nie większej niż 35 i/lub niższą resztę alkoksylową, R_3 oznacza atom wodoru, atom chlorowca o liczbie atomowej nie większej niż 35 lub niższą resztę alkilową, X i Y niezależnie od siebie oznaczają atomy tlenu lub siarki, a n oznacza liczbę 1 lub 2, lub co najmniej jedną sól addycyjną tego estru z kwasem nieorganicznym lub organicznym kwasem sulfonowym, przy czym czynny składnik jest zmieszany ze znanymi nośnikami i/lub rozcieńczalnikami.



Wzór 1



Wzór 2