

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87683

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.04.73 (P. 161699)

Pierwszeństwo: 06.04.72 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP A01n 9/36

Int. Cl.² A01N 9/36

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek szkodnikobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy, a mianowicie owadobójczy, roztoczobójczy i nicieniobójczy, zawierający jako substancję czynną estry kwasu dwutio- i trójtiofosfonowego oraz znane nośniki.

W japońskim opisie patentowym nr 24874/63 opisano estry kwasu dwutiofosfonowego o wzorze 6, w którym n jest równe 1, 2 lub 3, wykazujące działanie owadobójcze.

W niemieckim opisie patentowym nr 1954894 opisano estry kwasu dwutiofosfonowego o wzorze 7, w którym Z oznacza atom chloru lub grupę —SCH₃, również wykazujące działanie owadobójcze.

Stwierdzono, że nowe estry kwasu dwu- i trójtiofosfonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ i R² mogą być identyczne lub różne i oznaczają rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, X oznacza atom tlenu lub siarki, n jest równe 1 lub 2, Y oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik alkilomerkapto o 1—6 atomach węgla lub atom chlorowca, przy czym gdy n jest równe 2, podstawniki Y mogą być jednakowe lub różne wykazują doskonałe właściwości owadobójcze, roztoczobójcze i nicieniobójcze.

Korzystne są te związki o wzorze 1, w którym R¹ i R² oznaczają rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, taki jak rodnik metylowy, etylowy, n- lub izopropylowy albo n-, II-rzęd. izo- lub III-rzęd.-butylowy, a Y oznacza rodnik alkilowy o 1—4

2

atomach węgla, rodnik alkilomerkapto o 1—4 atomach węgla, lub atom chlorowca.

Nowe związki o wzorze 1, w którym podstawniki mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się w ten sposób, że 2-alkoksyetylomerkaptan o ogólnym wzorze 2, w którym R² ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w postaci soli z metalem, poddaje się reakcji z chlorkiem kwasu alkano-O-/lub S/-fenylotio/lub dwutio-/fosfonowego o ogólnym wzorze 3, w którym R¹, X, Y i n mają wyżej podane znaczenie albo kwas alkano-O-/lub S/-fenyldwutio/ lub trójtio-/fosfonowy o ogólnym wzorze 4, w którym R¹, X, Y i n mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie w postaci soli z metalem, amoniowej lub podstawionej amoniowej, poddaje się reakcji z halogenkiem 2-alkoksyetylowym lub estrem kwasu 2-alkoksyetylosulfonowego o ogólnym wzorze 5, w którym R² ma wyżej podane znaczenie, a Z oznacza atom chlorowca lub resztę kwasu sulfonowego.

Pierwszy wariant sposobu ilustruje schemat 1, w którym M¹ oznacza atom wodoru lub atom metalu alkalicznego, korzystnie sodu lub potasu.

Przykładami chorków kwasu tio/lub dwutio-/fosfonowego o wzorze 2 są chlorki kwasów metylo-O-/2,4-dwuchlorofenylo/-, etylo-O-/2,4-dwuchlorofenylo/-, metylo-S-/4-chlorofenylo/-, etylo-S-/4-chlorofenylo/-, etylo-O-/4-metylomerkaptofenylo/- i metylo-O-/2-chloro-4-III-rzęd.-butylofenylo/-tio/lub dwutio/fosfonowych.

Przykładami 2-alkoksyetylmerkaptanów o wzorze 2 i ich soli są 2-etoksyetylmerkaptan, 2-izopropoksyetylmerkaptan i ich sole sodowe lub potasowe.

Drugi wariant sposobu ilustruje schemat 2, w którym M² oznacza atom wodoru, atom metalu alkalicznego, korzystnie sodu lub potasu, rodnik amoniowy, trójetyloamoniowy, dwuetyloaniliniowy lub pirydyniowy, a Z oznacza atom chloru, bromu lub jodu albo resztę kwasu p-toluenosulfonowego.

Przykładami kwasów dwutio/lub trójtio/-fosfonowych o wzorze 4 i ich soli są: kwas O-/2,4-dwuchlorofenilo/-metanodwutiofosfonowy, kwas O-/2,4-dwuchlorofenilo/-metanodwutiofosfonowy, kwas S-/4-chlorofenilo/-metanotrójtiofosfonowy, kwas S-/4-chlorofenilo/-etanotrójtiofosfonowy, kwas O-/4-metylomerkaptofenilo/-etanodwutiofosfonowy, kwas O-/2-chloro-4-III-rzęd.-butylofenilo/-metanodwutiofosfonowy oraz ich sole potasowe, sodowe, amoniowe, trójetyloamoniowe, dwuetyloaniliniowe/lub pirydyniowe.

Przykładami halogenków 2-alkoksyetylowych i estrów kwasu 2-alkoksyetylosulfonowego o wzorze 5 są: bromek 2-etoksyetylu, bromek 2-izopropoksyetylu oraz analogiczne chlorki, jodki i estry z kwasem p-toluenosulfonowym.

Wytwarzanie związków o wzorze 1 prowadzi się korzystnie w rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku. W tym celu stosuje się wszystkie rodzaje obojętnych rozpuszczalników lub rozcieńczalników, a zwłaszcza wodę i obojętne związki organiczne takie jak węglowodory alifatyczne, alicykliczne i aromatyczne, ewentualnie chlorowane, takie jak heksan, cykloheksan, eter naftowy, ligroina, benzen, toluen, ksylen, chlorek metylenu, chloroform, czterochlorek węgla, jedno-, dwu- i trójchloroetyleny oraz chlorobenzen, etery takie jak eter dwuetylowy, eter metyloetylowy, eter dwuizopropylowy, eter dwubutyloowy, tlenek etylenu, dioksan i czterowodorofuran, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon i metyloizopropylketon, nityle, takie jak acetonitryl, propionitryl i akrylonitryl, alkohole, takie jak metanol, etanol, izopropanol, butanol i glikol etylenowy, estry takie jak aceton etylu i octan amylu, amidy kwasowe, takie jak dwumetyloformamid i dwumetyloacetamid, sulfotlenki i sulfony, takie jak dwumetylosulfotlenek i sulfolan oraz zasady takie jak pirydyna.

W przypadku gdy stosuje się 2-alkoksyetylmerkaptan o wzorze 2 lub kwas alkeno-O-/ lub S/-fenylo-dwutio/ lub trójtio/-fosfonowy o wzorze 4- jak i takie, a nie w postaci soli, reakcję należy prowadzić w obecności środka wiążącego kwas. Jako środki wiążące kwas stosuje się zazwyczaj stosowane w tym celu środki, takie jak wodorotlenki, węglany, kwaśne węglany i alkoholany metali alkalicznych albo trzeciorzędowe aminy, np. trójetyloamina, dwuetyloanilina lub pirydyna.

Kwasy dwutio/lub trójtio/-fosfonowe o wzorze 4 wytwarza się znanymi metodami, np. w reakcji odpowiedniego fenolu lub tiofenolu z bezwodnikiem alkanotiofosfonowym. Kwas o wzorze 4 przed wprowadzeniem do reakcji wytwarzania związków o wzorze 1 na ogół wyodrębnia się, ale można

również poddać go reakcji in situ ze związkiem o wzorze 5.

Wytwarzanie nowych związków o wzorze 1 prowadzi się w szerokim zakresie temperatur, od —20°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, korzystnie w temperaturze 0—100°C lub do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, jeśli jest niższa. Reakcję prowadzi się pod normalnym ciśnieniem, ale można również zastosować ciśnienie wyższe lub niższe od atmosferycznego.

Substancja czynna środka według wynalazku wykazuje nieoczekiwane, obok roztoczobójczych i nicieniobójczych, lepsze właściwości owadobójcze, zwłaszcza do zwalczania owadów Lepidoptera, w porównaniu ze znanymi związkami opisanymi w japońskim opisie patentowym nr 24874/63 i niemieckim opisie patentowym nr 1954894.

Substancje czynne środka według wynalazku nie wykazują fitotoksyczności, charakteryzują się szybkim i długim działaniem szkodnikobójczym. Są stosowane do zwalczania wielu szkodników, takich jak owady ssące, owady gryzące, roztocza i nicienie.

Przykładami zwalczanych owadów są Coleoptera takie jak *Sitophilus oryzae*, *Tribolium ferrugineum*, *Epilachna sprasa orientalis*, *Agriotes fuscicollis* i *Anosala lucens*, Lepidoptera, takie jak *Porthetria dispar*, barczatkowate, *Prodenia litura*, szkodniki ryżu, *Adoxophyes privatana* i molik dektylowiec, Hemiptera, takie jak *Nephotettix cinoticeps*, *Niloparvata lugens*, *Pseudococcus comstocki*, *Unaspis yanonensis*, *Nyzus parsicae*, *Aphis poni* Degeer i *Rhopalosiphum pseudobrassicae*, Orthoptera, takie jak *Blatella germanica*, *Periplaneta americana* i *Grylotalpa africana*, Isoptera takie jak *Leucotermes speratus*, Diptera takie jak *Musca domestica*, *Aedes aegypti*, *Hylemya platura*, *Culex pipens*, *Anopheles sinensis* i *Culex tritaeniorhynchus*.

Przykładami zwalczanych roztoczy są np. *Tetranychus urticae*, *Panonychus citri* *Aculopa pelekassi*, a nicieni np. *Meloidogyne incognita*, *Aphelenchoides besseyi* i *Heterodera glycines*.

Środek szkodnikobójczy, a mianowicie owado-, roztoczo- i nicieniobójczy, zawierający jako substancję czynną nowe estry kwasu dwutiofosforowego może występować w mieszaninie ze stałym lub skroplonym gazowym rozcieńczalnikiem lub nośnikiem albo w mieszaninie z ciekłym rozcieńczalnikiem lub nośnikiem, zawierającym środek powierzchniowo czynny.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku wytwarza się w postaci zazwyczaj stosowanych preparatów, takich jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pasty i granulaty. Preparaty te wytwarza się w znany sposób, np. przez zmieszanie składnika aktywnego z domieszkami objętościowymi, to jest ciekłymi lub stałymi lub skroplonymi gazowymi rozcieńczalnikami lub nośnikami. Ponadto ewentualnie stosuje się środki powierzchniowo czynne, to jest środki emulgujące i/lub dyspergujące i/lub pianotwórcze. W przypadku stosowania jako rozcieńczalnika wody, jako dodatkowe rozpuszczalniki mogą być stosowane rozpuszczalniki organiczne.

Jako ciekłe rozcieńczalniki lub nośniki korzyst-

nie stosuje się węglowodory aromatyczne, takie jak ksyleny, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane węglowodory aromatyczne lub alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan, lub parafiny, np. frakcje oleju mineralnego, alkohole, takie jak butanol lub glikol, jak również ich etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, lub rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek lub acetonitryl, jak również woda.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki stosuje się ciecze, które w warunkach normalnej temperatury i ciśnienia są gazami, np. propelenty aerozolowe, takie jak chlorowcowane węglowodory, np. freon.

Jako stałe rozcieńczalniki lub nośniki korzystnie stosuje się naturalne minerały, takie jak kaoliny, glinki, talk, kreda, kwarc, atapulgity, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa, albo syntetyczne minerały, takie jak kwas krzemowy o wysokiej dyspersji, tlenek glinowy lub krzemiany.

Jako korzystne środki emulgujące i pianotwórcze stosuje się niejonowe i anionowe emulgatory, takie jak estry polioksyetylenu i kwasów tłuszczowych, etery polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, np. etery alkiloanilopolioglikoli, sulfoniany alkilowe, siarczany alkilowe i sulfoniany aryłowe, jak również produkty hydrolizy albuminy. Korzystnymi przykładami środków dyspergujących są ciecze odpadowe siarczynów ligninowych i metyloceluloza.

Ponadto środek według wynalazku może zawierać różne dodatki, np. stabilizatory, środki klejące, takie jak mydła stosowane w rolnictwie, kazeinian wapnia, alginian sodu, polialkohol winylowy, detergenty, żywice kumaronowe lub indenowe i eter poliwinyllobutyłowy, środki palne do odymiania, takie jak azotany, proszek cynkowy i dwucyjnanodwuamid, środki wytwarzające tlen, takie jak nadchlorany i dwuchromiany, środki zmniejszające fitotoksyczność, takie jak siarczan cynku, chlorek żelaza i azotan miedzi, środki przedłużające działanie, takie jak chlorek 1,4-dwufenylobenzenu, stabilizatory dyspersji, takie jak kazeina, żywica tragakantowa i karboksymetyloceluloza; polialkohol winylowy również nadaje się do tego celu, oraz środki synergetyczne.

Środek szkodnikobójczy według wynalazku może zawierać inne stosowane w rolnictwie środki chemiczne, takie jak środki owado-, grzybo-, roztoczo-, nicieniobójcze, środki przeciwwirusowe, środki chwastobójcze, regulatory wzrostu roślin, środki przyciągające, takie jak estry organiczne kwasu fosforowego, karbaminiany, dwutio- lub tiolokarbaminiany, organiczne związki chloru, związki dwunitrowe, związki siarkoorganiczne lub metaloorganiczne, antybiotyki, podstawione etery dwufenyłowe, pochodne mocznika lub triazyny, a ponadto może zawierać nawozy sztuczne.

Środek według wynalazku zawiera 0,1–95% wagowych, korzystnie 0,5–90% wagowych substancji czynnej. Substancję czynną można stosować w postaci gotowej do stosowania, np. cieczy dających się emulgować, proszków zwilżalnych, tabletek

zwilżalnych, roztworów, pyłów, granulek, środków do odymiania, środków dymiących i past.

Traktowanie środkiem według wynalazku prowadzi się znanymi metodami, takimi jak spryskiwanie, rozpryskiwanie, rozpylanie, nawilżanie, rozpraszanie, traktowanie, powierzchni wody, polewanie, odymianie, traktowanie gleby, np. mieszanie, polewanie, parowanie i wstrzykiwanie, traktowanie powierzchniowe, np. powlekanie proszkiem lub pokrywanie, zanurzanie i przynęcanie. Stężenie związku aktywnego w preparatach gotowych do stosowania leży w szerokich granicach, 0,001–20% wagowych, korzystnie 0,005–10% wagowych. Stężenie składnika czynnego zależy jednak od postaci preparatu, sposobu traktowania, obiektu traktowania, czasu i miejsca traktowania oraz stopnia wzrostu zwalczanych szkodników.

Możliwe jest również stosowanie związków, będących substancją czynną środka według wynalazku, zgodnie z metodą spryskiwania zwaną „Ultra-Low-Volume”. W metodzie tej możliwe jest stosowanie stężenia substancji czynnej do 95% wagowych.

Środek chwastobójczy według wynalazku, w przeliczeniu na składnik aktywny, stosuje się w dawkach 3–1000 g na 10 arów, korzystnie 30–800 g na 10 arów. Oczywiście możliwe jest, a czasem konieczne, zmniejszenie lub zwiększenie podanych wyżej dawek.

Następujące przykłady ilustrują sposób wytwarzania substancji czynnej.

Przykład I. Wytwarzanie związku o wzorze 8. Do mieszaniny 400 ml toluenu i 38 g 2-etoksyetylomerkaptanu dodaje się 6,9 g sodu i ogrzewa do rozpuszczenia go. Po ochłodzeniu mieszaniny dodaje się do niej 83 g chlorku O-/2,4-dwuchlorofenylo/-metanotiofosfonu i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Następnie mieszaninę przemywa się w temperaturze pokojowej wodą, 1% roztworu węglanu sodowego i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Toluenu oddestylowuje się i otrzymuje się 95 g O-/2,4-dwuchlorofenylo/-S-/2-etoksyetylo/-metanofosfonodwutioanionu o wzorze 8 i $n_D^{20}=1,5847$.

Analogicznie otrzymuje się związek o wzorze 9, z wydajnością 93% i o współczynniku załamania światła $n_D^{20}=1,5708$; związek o wzorze 10, z wydajnością 90%, o temperaturze wrzenia 158–161°C/0,07 mm Hg i $n_D^{20}=1,5933$ oraz związek o wzorze 11 z wydajnością 91% i $n_D^{20}=1,5581$.

Przykład II. Wytwarzanie związku o wzorze 12. 25,6 g soli trójetiloamoniowej kwasu S-/4-chlorofenylo/-metanotrójtiofosfonowego rozpuszcza się w 200 ml acetonitrylu i dodaje 15,3 g bromku etoksyetylu. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu reakcji warstwę olejową ekstrahuje się benzenem i dużą ilością wody. Warstwę benzenową przemywa się wodą, 1% roztworem węglanu sodowego i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Benzen oddestylowuje się i otrzymuje 27,8 g S-/4-chlorofenylo/-S-/2-etoksyetylo/-metanofosfonotrójtionianu o wzorze 12 i $n_D^{20}=1,6157$.

Przykład III. Wytwarzanie związku o wzorze 13.

74 g soli trójetyloamoniowej kwasu S-4-chlorofenylo/-etanotrójtiofosfonowego rozpuszcza się w 200 ml acetonitrylu i dodaje 48,8 g estru 2-etoksyetylowego kwasu p-toluenosulfonowego. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu reakcji warstwę olejową ekstrahuje się benzenem i dużą ilością wody. Warstwę benzenową przemywa się wodą, 1% roztworem węglanu sodowego i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Benzen oddestylowuje się i otrzymuje 56 g S-4-chlorofenylo/-S-2-etoksyetylo/-etanofosfonotrójtionianu o wzorze 13 i $n_D^{20} = 1,6049$.

Przykład IV. Wytwarzanie związku o wzorze 14.

49,5 g bezwodnego kwasu etanodwutiofosfonowego zawieszają się w acetonitrylu i dodaje 65 g 2,4-dwuchlorofenolu i 41 g trójetyloaminy w 200 ml acetonitrylu utrzymując temperaturę 10°C. Następnie mieszaninę miesza się w temperaturze 60°C w ciągu 2 godzin i dodaje 61 g bromku 2-etoksyetylu. Otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 godzin. Po zakończeniu reakcji warstwę olejową ekstrahuje się benzenem i dużą ilością wody. Warstwę benzenową przemywa się wodą, 1% roztworem węglanu sodowego i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Benzen oddestylowuje się i otrzymuje 122 g O-2,4-dwuchlorofenylo/-S-2-etoksyetylo/-etanofosfonodwutionianu o wzorze 14 i $n_D^{20} = 1,5781$.

Następujące przykłady ilustrują środek według wynalazku. Ilości podano w częściach wagowych.

Przykład V. Proszek zwilżalny

15 części związku o wzorze 8, 80 części mieszaniny ziemi okrzemkowej i kaolinu w stosunku 1:5 i 5 części emulgatora „Runnox”, będącego eterem polioksyetylenoalkilowoarylowym miesza się razem w celu wytworzenia proszku zwilżalnego. Proszek ten przed stosowaniem rozcieńcza się wodą do stężenia 0,03%.

Przykład VI. Ciecz emulsyjna. 30 części związku o wzorze 14, 30 części ksylenu, 30 części „Kawakazolu” (metylonaftalen) i 10 części emulgatora „Sorpel” (ester polioksyetylenoalkilowoarylowy) miesza się w celu wytworzenia cieczy emulsyjnej. Preparat ten przed stosowaniem do opryskiwania rozcieńcza się wodą do stężenia 0,03%.

Przykład VII. Pył. 2 części związku o wzorze 9 i 98 części mieszaniny talku i gliny w stosunku 1:3 rozdrabnia się i miesza w celu wytworzenia preparatu w postaci pyłu, który stosuje się przez rozpraszanie.

Przykład VIII. Pył. 1,5 części związku o wzorze 13, 0,5 części wodorofosforanu izopropylu (PAP) i 98 części mieszaniny talku i gliny w stosunku 1:3 miesza się w celu wytworzenia preparatu w postaci pyłu, który stosuje się przez rozpraszanie.

Przykład IX. Granulat. 25 części wody dodaje się do mieszaniny 10 części związku o wzorze 10, 10 części bentonitu, 78 części mieszaniny talku i gliny w stosunku 1:3 oraz 2 części lignosulfonianu. Mieszaninę miesza się dokładnie i subtel-

nie rozdrabnia za pomocą granulującej wytłaczarki, otrzymując granulaty o wielkości 20–40 mesh, który suszy się w temperaturze 40–50°C. Preparat ten stosuje się przez rozpylanie.

Przykład X. Granulat. 95 części gliny o wielkości cząstek 0,2–2 m umieszcza się w obrotowym mieszalniku i spryskuje je w trakcie obracania roztworem 5 części związku o wzorze 11 w rozpuszczalniku organicznym, aż zwilży on cząstki równomiernie. Następnie cząstki suszy się w temperaturze 40–50°C i stosuje przez rozpylanie.

Przykład XI. Preparat w postaci oleju. 0,5 części związku o wzorze 12, 20 części Velsicolu AR-50 (metylonaftalen) i 79,5 części Deobasy (dezodoryzowany kerozen) miesza się w celu uzyskania preparatu w postaci oleju, który stosuje się przez rozpylanie.

Porównanie związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku ze znanymi związkami aktywnymi o podobnej strukturze lub związkami wykazującymi podobną aktywność, wskazuje na zasadniczo wyższe efekty uzyskane dla tych związków oraz bardzo małą toksyczność w stosunku do zwierząt stałocieplnych.

Poniższe przykłady ilustrują działanie szkodnikobójcze środka według wynalazku.

Przykład XII. Badanie działania przeciwko *Tetranychus urticae*. Przygotowanie próbki.

Rozpuszczalnik: 3 części wagowe ksylenu. Emulgator: 1 część wagowa eteru alkiloarylopoliglikolowego. Jedną część wagową składnika aktywnego miesza się z wymienionymi wyżej składnikami, a następnie mieszaninę rozcieńcza wodą w celu otrzymania preparatu o żądanym stężeniu substancji czynnej. Rośliny fasoli zwykłej mające po dwa rozwinięte liście sadzi się w doniczkach o średnicy 6 cm i zakaża 50–100 imago (stadium dorosłe owada) i larw *Tetranychus urticae*, wykazujących odporność na znane fosforoorganiczne środki szkodnikobójcze.

Po upływie dwóch dni od zakażenia każdą doniczkę opryskuje się 20 ml wodnego preparatu o określonym stężeniu, utrzymanego w sposób wyżej opisany. Doniczki przetrzymuje się w ciągu 10 dni w cieplarni i określa efekt zwalczania szkodnika za pomocą następującej skali:

3 — brak żywych imago, larw lub jajeczek

2 — poniżej 5% żywych imago, larw i jajeczek,

w oparciu o nietraktowane próbki kontrolne

1 — 5–50% żywych imago, larw i jajeczek, w oparciu o nietraktowane próbki kontrolne

0 — powyżej 50% żywych imago, larw i jajeczek,

w oparciu o nietraktowane próbki kontrolne.

Wyniki badań zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Związek	Stężenie substancji czynnej w % wagowych		
	0,1	0,03	0,01
Związek o wzorze 8	3	3	3
Związek o wzorze 9	3	3	3
Związek o wzorze 10	3	3	3

Związek	Stężenie substancji czynnej w % wagowych		
	0,1	0,03	0,01
Związek o wzorze 11	3	3	2
Związek o wzorze 12	3	3	3
Związek o wzorze 13	3	3	1
Związek o wzorze 14	3	3	2
Związek porównawczy o wzorze 15	2	0	0
Związek porównawczy o wzorze 16 ¹⁾	2	1	0
Związek porównawczy o wzorze 17 ²⁾	1	0	0
Związek porównawczy o wzorze 18 ³⁾	2	1	0
Związek porównawczy o wzorze 19 ⁴⁾	2	0	0

¹⁾ Związek porównawczy o wzorze 16 jest opisany w publikacyjnym japońskim opisie patentowym nr 24874/83

²⁾ Związek porównawczy o wzorze 17 jest opisany w niemieckim opisie patentowym nr 1854894

³⁾ Związki o wzorach 8—14 są związkami wytworzonymi sposobem według wynalazku

⁴⁾ Związek porównawczy o wzorze 19 ma nazwę handlową „Nemacide”.

Przykład XIII. Badanie działania przeciwko *Prodenia litura*. Liście batatów zanurza się w preparacie zawierającym substancję czynną o określonym stężeniu, wytworzonym w sposób opisany w przykładzie XII. Następnie suszy się je na powietrzu i umieszcza na płytce Petriego o średnicy 9 cm. Na liściach umieszcza się 10 larw szkodnika w trzecim stadium rozwoju i płytkę umieszcza się w termostacie w temperaturze 28°C. Po upływie 24 godzin oblicza się ilość nieżywych owadów oraz stopień zniszczenia w procentach. Wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Związek	Stopień zniszczenia w % dla substancji czynnej o stężeniu w % wagowych		
	0,1	0,03	0,01
Związek o wzorze 8	100	100	20
Związek o wzorze 9	100	100	50
Związek o wzorze 10	100	80	20
Związek o wzorze 11	100	70	10
Związek o wzorze 12	100	40	10
Związek o wzorze 13	100	90	30
Związek o wzorze 14	100	100	60
Związek porównawczy o wzorze 15	0	0	0
Związek porównawczy o wzorze 16	20	0	0
Związek porównawczy o wzorze 17	0	0	0
Związek porównawczy o wzorze 18	0	0	0
Związek porównawczy o wzorze 19	50	0	0

Przykład XIV. Badanie działania przeciwko *Plutella maculipennis*. Liście kapusty zanurza się w preparacie zawierającym substancję czynną o określonym stężeniu, wytworzonym w sposób opisany w przykładzie XII. Następnie liście suszy się na powietrzu i umieszcza na płytce Petriego o średnicy 9 cm. Na płytce umieszcza się również 10 osobników *Plutella maculipennis* i płytkę przenosi do termostatu o temperaturze 28°C. Po upływie 48 godzin oblicza się ilość nieżywych owadów oraz stopień zniszczenia w procentach.

Wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 3

Związek	Stopień zniszczenia w % dla substancji czynnej o stężeniu w % wagowych		
	0,1	0,01	0,001
Związek o wzorze 8	100	100	85
Związek o wzorze 9	100	100	60
Związek o wzorze 10	100	100	40
Związek o wzorze 11	100	100	70
Związek o wzorze 12	100	100	0
Związek o wzorze 13	100	100	0
Związek o wzorze 14	100	100	90
Związek porównawczy o wzorze 15	70	0	0
Związek porównawczy o wzorze 16	90	0	0
Związek porównawczy o wzorze 17	40	0	0
Związek porównawczy o wzorze 18	100	20	0
Związek o wzorze 19	90	10	0

Przykład XV. Badanie działania przeciwko *Musca domestica*. Arkusz bibuły filtracyjnej rozpościera się na płytce Petriego o średnicy 9 cm i wylewa na nią 1 ml preparatu zawierającego substancję czynną, wytworzonego w sposób opisany w przykładzie XII. 10 żeńskich osobników muchy domowej — imago umieszcza się na płytce, którą przetrzymuje się w ciągu 24 godzin w termostacie w temperaturze 28°C.

Następnie oblicza się ilość nieżywych owadów oraz stopień zniszczenia w procentach. Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Związek	Stopień zniszczenia w % dla składnika czynnego o stężeniu w % wagowych	
	0,1	0,01
Związek o wzorze 8	100	80
Związek o wzorze 9	100	100
Związek o wzorze 10	100	100
Związek o wzorze 11	100	90
Związek o wzorze 12	100	100
Związek o wzorze 13	100	100
Związek o wzorze 14	100	80

Związek	Stopień zniszczenia w % dla składnika czynnego o stężeniu w % wagowych	
Związek porównawczy o wzorze 15	50	0
Związek porównawczy o wzorze 16	100	30
Związek porównawczy o wzorze 17	10	0
Związek porównawczy o wzorze 18	80	0

Tablica 5

Związek	Stopień zakażenia w % dla stężenia składnika aktywnego w częściach na milion		
	50	25	10
Związek o wzorze 8	0	0	18,8
Związek o wzorze 9	0	0	2,5
Związek o wzorze 10	0	0	15,0
Związek o wzorze 11	0	0	30,0
Związek o wzorze 12	0	3,8	26,7
Związek o wzorze 13	0	4,3	18,7
Związek o wzorze 14	0	4,0	22,2
Związek porównawczy o wzorze 19	0	1,3	25,0

Przykład XVI. Badanie działania przeciwko *Meloidogyne incognita*.

Przygotowanie próbki: 2 części wagowe związku aktywnego i 98 części wagowych talku miesza się w celu wytworzenia pyłu.

Próbkę miesza się z glebą (zakażoną mątwikiem korzeniowym) w takiej ilości, aby otrzymać żądane stężenie związku aktywnego w glebie. Glebę miesza się i umieszcza w doniczkach o powierzchni 1/5000 ara każda. W każdej doniczce sadi się około 20 sadzonek pomidorów odmiany Kurihara i hoduje w ciągu 4 tygodni w cieplarni. Następnie każdą roślinę wyciąga się z ziemi tak, aby nie uszkodzić korzeni. Określa się stopień zakażenia nicieniami dla grup po 10 roślin pomidorów według następującej skali.

- 0 — brak nicieni (całkowite zwalczanie)
- 1 — nicienie wytworzone w słabym stopniu
- 2 — nicienie wytworzone w umiarkowanym stopniu
- 3 — nicienie wytworzone w znacznym stopniu
- 4 — wytworzenie nicieni ekstremaalne

Stopień zakażenia określa się według następującego wzoru:

$$\text{Stopień zakażenia} = \frac{\sum E (\text{szereg wartości}) \times \text{szereg populacji}}{(\text{wszystkie przebadane populacje}) \times 4} \times 100$$

Wyniki zestawiono w tablicy 5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy, zwłaszcza owadobójczy, roztoczebójczy i nicieniobójczy, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną nowy ester kwasu dwu- lub trójtiofosfonowego o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ i R² mogą być identyczne lub różne i oznaczają rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, X oznacza atom tlenu lub siarki, n jest równe 1 lub 2 a Y oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik alkilomerkapto o 1—6 atomach węgla lub atom chlorowca, przy czym gdy n jest równe 2, podstawniki Y mogą być jednakowe lub różne, w mieszaninie ze stałym lub skroplonym gazowym rozcieńczalnikiem lub nośnikiem, albo w mieszaninie z ciekłym rozcieńczalnikiem lub nośnikiem zawierającym środek powierzchniowo czynny.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 8.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 9.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 10.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 11.

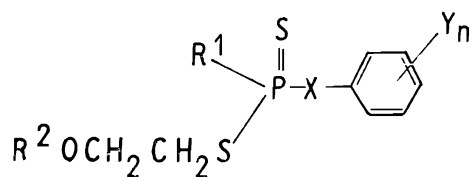
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 12.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 13.

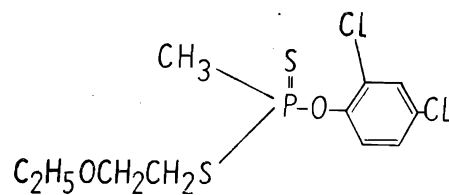
8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 14.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną w ilości 0,1—96% wagowych.

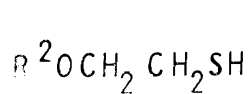
10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną w ilości 0,5—90% wagowych.



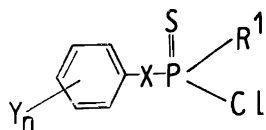
Wzór 1



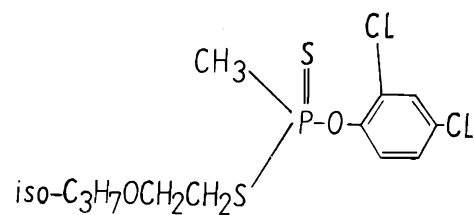
Wzór 8



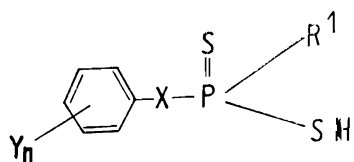
Wzór 2



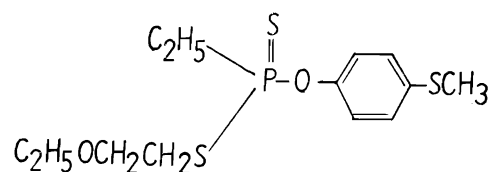
Wzór 3



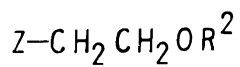
Wzór 9



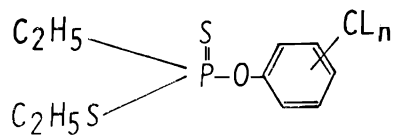
Wzór 4



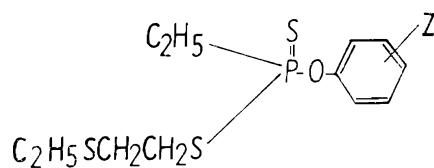
Wzór 10



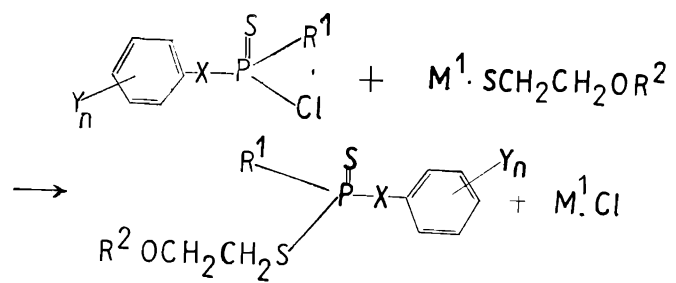
Wzór 5



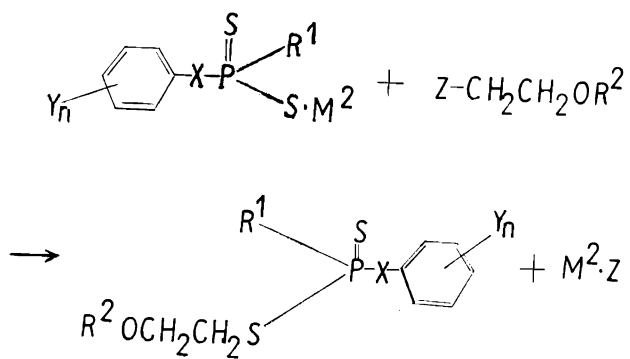
Wzór 6



Wzór 7



Schemat 1



Schemat 2