



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.76 (P. 189291)

Pierwszeństwo: 07.05.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² A01N 9/12

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1979

Twórcy wynalazku: Victor Lawrence Rizzo, Alan Robert Friedman

Uprawniony z patentu: The Upjohn Company, Kalamazoo, Michigan
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zawierający oprócz znanego nośnika jako czynną substancję co najmniej jeden nowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, R_3 i R_4 są jednakowe lub różne, i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca albo rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, a n oznacza liczbę 1 lub 2, przy czym gdy n oznacza liczbę 2, wówczas R_1 i R_2 są jednakowe i R_3 i R_4 są jednakowe.

Środek według wynalazku nadaje się szczególnie do zwalczania szkodników bezkręgowych, przy czym jest on trwały podczas magazynowania i podczas stosowania na otwartym terenie, a równocześnie ma nieznaczny tylko toksyczność w stosunku do ssaków oraz roślin, w stężeniach skutecznych przy zwalczaniu szkodników. Środek ten działa zabójczo na bezkręgowce szkodniki przy zotknięciu, a równocześnie jest wchłaniany przez układ naczyniowy wielu roślin, np. bawełny i działa zabójczo układowo na dorosłe osobniki szkodników odżywiających się taką rośliną. Dzięki temu przedłuża się okres skuteczności środka, a równocześnie może nie być szkodliwy dla owadów nie odżywiających się tą rośliną, a więc nie będących szkodnikami.

Środek według wynalazku działa też zabójczo na jaja szkodników, zwłaszcza roztoczy a także motyli. Jest on użyteczny przy zwalczaniu takich

2

szkodników bezkręgowych jak Phylum Arthropoda, np. z klasy owadów, takich jak z rzędu Coleoptera, np. *Autonomous grandis* Boheman, z rzędu Lepidoptera, np. *Prodenia eridania* Cramer, z klasy Arachnida, np. z rzędu Acarina, takich jak np. *Tetranychus telarius* Linnaeus lub *Tetranychus urticae* Koch.

Środki według wynalazku działają szkodnikobójczo również wpływając na zachowanie się szkodników w poszczególnych stadiach ich rozwoju. Na przykład, liście roślin potraktowane tymi środkami działają odpychająco i zniechęcają młode larwy motyli, mszyce i roztocze do osadzania się na tych liściach, co zmniejsza stopień zaatakowania rośliny przez szkodniki. Również dorosłe motyle nie składają jaj na częściach roślin potraktowanych tym środkiem. Poza tym, dorosłe motyle stykające się z tymi środkami wykazują objawy zatrucia, przejawiające się w zwiększonym trzepotaniu skrzydłami i utracie łuski na skrzydłach, co przyspiesza zamieranie motyli.

Wprowadzcie same tylko związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, działają zabójczo na bezkręgowce szkodniki, ale korzystnie stosuje się je ze znanymi nośnikami i/albo rozcieńczalnikami. Związki o wzorze 1 mające w pokojowej temperaturze konsystencję stałą mogą stanowić substancję czynną środków według wynalazku w postaci pyłów, granulatów, punktów dających się zwilżać, koncen-

tratów dających się emulgować lub w postaci wodnych dyspersji lub roztworów albo past. Związki o wzorze 1 ciekłe w temperaturze pokojowej można stosować w środkach w postaci koncentratów dających się emulgować, wodnych dyspersji, zawiesin, roztworów preparatów aerozolowych itp.

Środki według wynalazku wytwarza się łatwo np. przez mielenie mieszaniny stałych związków o wzorze 1 z nośnikiem, korzystnie w młynie kulowym lub udarowym albo przez rozdrabnianie za pomocą sprężonego powietrza. Korzystnie stosuje się cząstki mniejsze niż 60 mikronów, a zwłaszcza 95% cząstek mniejszych niż 50 mikronów i około 75% cząstek o wielkości 5–20 mikronów. Pyły tak rozdrobnione unoszą się łatwo i mogą dokładnie rozkładać się na drzewach, roślinach i glebie, zwłaszcza rozpylane z samolotu. Pyły te nadają się również do traktowania dolnych części i liści roślin.

Do wytwarzania takich środków jako nośniki korzystnie stosuje się, np. naturalne gliny, atapulgity, kaolin i bentonit, minerały w ich naturalnej postaci, takie jak talk, pirofilit, kwarc, ziemia okrzemkowa, ziemia fulerska, wapień, fosforyty, siarczany, siarka, krzemionka i krzemiany, a także minerały poddane przeróbce, np. bentonit płukany, wytrącony krzemian wapnia, syntetyczny krzemian magnezu i koloidalna krzemionka, jak również produkty organiczne, takie jak mąka drzewna, mielone skorupy orzechów, mąka sojowa, mąka z nasion bawełny lub tytoniu albo hydrofobowe skrobie.

Preparaty w postaci pyłu można też wytwarzać rozpuszczając związek o wzorze 1 w lotnym rozpuszczalniku, takim jak chlorek metylenu i mieszając roztwór z dającym się proszkować nośnikiem, a następnie odparowując rozpuszczalnik. Proporcje nośnika i związku o wzorze 1 mogą być różne, w zależności od rodzaju szkodnika i warunków stosowania środka. Preparaty w postaci pyłu zawierają 0,001–50% wagowych związku o wzorze 1, a korzystnie 0,50–20% wagowych.

Preparaty w postaci proszków dających się dyspergować wytwarza się przez dodawanie substancji powierzchniowo czynnych do pyłu przygotowanego w wyżej opisany sposób. Po dodaniu 0,1–12% wagowych substancji powierzchniowo czynnej otrzymuje się preparat dający się dyspergować w wodzie i dokładnie rozpylać. Korzystnie preparaty do rozcieńczania wodą zawierającą 10–80% wagowych związku o wzorze 1.

Jako substancje powierzchniowo czynne stosuje się także substancje, które mogą zmniejszać napięcie powierzchniowe wody do wartości mniejszych od 40 dyn/cm przy stężeniu wynoszącym około 1% lub mniej. Jako substancje powierzchniowo czynne stosuje się np. siarczany lub sulfoniany alkilowe, sulfoniany alkiloarylowe, estry kwasu sulfobursztynowego, siarczan polioksyetyleny, laurynian polioksyetylenosorbitu, siarczany eterów alkiloarylowych, polietery alkoholi alkiloarylowych, sulfoniany alkilonaftalenów, czwartorzędowe sole alkiloamoniowe, siarczanowane kwasy tłuszczowe i etery, siarczanowe amidy kwasów

tłuszczowych, laurynian glicerynomannitu, produkty kondensacji polialkiloeterów z kwasami tłuszczowymi, ligninosulfoniany itp. Korzystnie stosuje się mieszaniny sulfonowanych olejów i estrów kwasów karboksylowych z polialkoholami, np. preparat Emcol H-77, mieszaniny eterów polioksyetylenowych z sulfonianami rozpuszczalnymi w oleju, np. preparat Emcol H-400, mieszaniny sulfonianów alkiloarylowych z alkilofenoksypolietoksyetanolami, np. preparaty Triton X-151, X-161 i X-171, np. w przybliżeniu jednakowe ilości dodecylbenzenosulfonianu sodowego i izooktylofenoksypolietoksyetanolu zawierającego około 12 grup etoksyloowych i mieszaniny alkiloarylosulfonianów wapnia z polietoksyloowanymi olejami roślinnymi, np. preparat Agrimul N₄S. Podane wyżej siarczany i sulfoniany stosuje się w postaci ich soli, np. soli sodowych.

W razie potrzeby można stosować też także substancje dyspergujące jak metyloceluloza, alkohol poliwinylowy, ligninosulfoniany sodowe itp. Można też stosować dodatek substancji zwiększających przyczepność, takich jak roślinne oleje, naturalne żywice, kazeina itp., jak również inhibitorów korozji, takich jak epichlorohydryna i/albo substancji zapobiegających powstawaniu piany, takich jak np. kwas stearynowy.

Środek według wynalazku w postaci ziarnistego preparatu stosuje się korzystnie wtedy, gdy pożądane jest jego długie utrzymywanie się w glebie. Preparaty takie korzystnie stosuje się miejscowo, np. w bruzdy. Pojedyncze ziarna mogą mieć wielkość 30–60 lub 20–40 mesh, albo mogą być nawet większe. Preparaty takie wytwarza się rozpuszczając czynną substancję w rozpuszczalniku, takim jak chlorek metylenu, ksylen lub aceton, a następnie polewając tym roztworem ziarnisty nośnik. Jako nośnik stosuje się do tego celu mielone kaczany kukurydzy, mielone skorupy orzecha włoskiego, arachidów itp. W razie potrzeby ziarna preparatu można pokrywać znaną powłoką zabezpieczając preparat aż do chwili jego stosowania.

Związki o wzorze 1 można też mieszać ze znanymi substancjami szkodnikobójczymi, takimi jak np. malathion, carbaryl, azinphosmethyl, methoxychlor itp.

Środek według wynalazku stosuje się znanymi sposobami, np. przez rozpylenie w postaci wodnych roztworów, dyspersji, ewentualnie z dodatkiem stałego nośnika. Stosuje się go do zwalczania szkodników na roślinach uprawnych, ozdobnych, drzewach owocowych, krzewach, plantacjach oraz w lasach, w pomieszczeniach gospodarskich, pomieszczeniach dla zwierząt i innych budynkach, gdzie mogą występować szkodniki.

Środek w postaci preparatów wodnych do rozpylania nie zawierających stałego nośnika wytwarza się ze stężonych roztworów związków o wzorze 1, w obojętnym rozpuszczalniku organicznym mieszającym lub nie mieszającym się z wodą. Związki o wzorze 1 rozpuszczalne w pewnej mierze w wodzie można rozpuszczać w rozpuszczalniku mieszającym się z wodą, np. z etanolem i następnie

mieszać z wodą, otrzymując homogeniczne roztwory. Związki o wzorze 1 trudniej rozpuszczalne w wodzie można rozpuszczać w rozpuszczalnikach nie mieszających się z wodą i następnie dyspergować w wodzie, otrzymując np. emulsje. W emulsji typu olej w wodzie faza rozpuszczalnikowa jest zdyspergowana w fazie wodnej i zawiera związek o wzorze 1, który ulega rozpyleniu przy rozpyleniu emulsji. Korzystnie jest stosować rozpuszczalniki dobrze rozpuszczające związki o wzorze 1, gdyż umożliwia to uzyskiwanie roztworów o stosunkowo wysokich stężeniach. Można też stosować więcej roztworów o stosunkowo wysokich stężeniach. Można też stosować więcej niż jeden rozpuszczalnik, przy czym trzeba się kierować tym, aby w miejscu stosowania środka było utrzymywane stężenie roztworu związku o wzorze 1 odpowiednie do zwalczania szkodników.

Środki w postaci koncentratów dających się emulgować wytwarza się przez rozpuszczanie związku o wzorze 1 i podanej wyżej substancji powierzchniowo czynnej w rozpuszczalniku zasadniczo nie mieszającym się z wodą, to jest takim, którego rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 20–30°C jest mniejsza niż 2,5% w stosunku objętościowym. Jako rozpuszczalniki stosuje się np. cykloheksanon, keton metylopropylowy, parafinowe oleje o lepkości 40–85 sekund według Saybolta i pozostałości nie dające się sulfonować wynoszącej powyżej 90%, a także dwuchloroetylen, węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, toluen i ksylen, frakcje ropy naftowej o wyższej temperaturze wrzenia, takie jak nafta i olej do silników wysokoprężnych. Jako dodatkowy rozpuszczalnik można stosować keton metyloetylowy, aceton, izopropanol itp. Mieszając tak koncentrat z wodą wytwarza się wodne emulsje o żądanym stężeniu.

Zawartość związków o wzorze 1 w koncentratkach dających się emulgować wynosi około 5–50%, korzystnie 10–40% wagowych. Mieszając np. 13 ml koncentratu o stężeniu 20% wagowych z 3,7 litra wody, otrzymuje się mieszaninę zawierającą 700 części wagowych związku o wzorze 1 w 1 milionie części ciekłego nośnika.

Środki w postaci koncentratów przewidziane do stosowania w postaci wodnych dyspersji mogą zawierać dodatek substancji, które opóźniają wysychanie środka po jego zetknięciu się z podłożem. Takimi substancjami są np. gliceryna, glikol dwuetylenowy, rozpuszczalne związki ligniny, np. ligninosulfonian wapnia itp.

Środki w postaci aerozolu wytwarza się rozpuszczając związek o wzorze 1 w acetonie lub w mieszaninie acetonu z ciężkim olejem naftowym i mieszając otrzymany roztwór w odpowiednim pojemniku z nośnikiem aerozolowym, np. z chlorkiem metylu lub dwuchlorodwufuorometanem.

Środki według wynalazku stosuje się znanymi sposobami, np. przez rozpylanie preparatów w postaci zawieszin, emulsji lub roztworów za pomocą zwykłych, ręcznych urządzeń przenośnych. Sposoby stosowania zależą oczywiście od stopnia zagrożenia przez szkodniki, od rodzaju szkodników,

rodzaju substancji czynnej w środku, warunków miejscowych i atmosferycznych. Stwierdzono, że środki według wynalazku działają skutecznie przy stężeniu substancji czynnej 30–1000 części wagowych na 1 milion, przy czym niektóre szkodniki są mniej odporne niż inne. Metody określania stężeń skutecznych przy zwalczaniu bezkręgowych szkodników są znane np. z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 474 170, 3 476 836 i 3 479 029. Przeważnie środki te są skuteczne przy stężeniu substancji czynnej o wzorze 1 wynoszącym około 30–6000, zwłaszcza 100–4000 części na 1 milion.

Związki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, są związkami nowymi.

Związki o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe i mają wyżej podane znaczenie, R_3 i R_4 są jednakowe i mają wyżej podane znaczenie, a n oznacza liczbę 1, wytwarza się poddając 2 mole związku o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, reakcji z 1 molem dwuchloru siarki SCl_2 w obecności substancji wiążącej kwas.

Związki o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe i mają wyżej podane znaczenie, R_3 i R_4 są jednakowe i mają wyżej podane znaczenie, a n oznacza liczbę 2, wytwarza się w analogiczny sposób, lecz zamiast 1 mola dwuchloru siarki stosuje się 1 mol chlorku siarki S_2Cl_2 .

Związki o wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są różne i mają wyżej podane znaczenie, R_3 i R_4 są różne i mają wyżej podane znaczenie, a n oznacza liczbę 1, zgodnie z wynalazkiem wytwarza się w ten sposób, że 1 mol związku o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z 1 molem dwuchloru siarki w obecności 1 mola trzeciorzędowej aminy i następnie dodaje do 1 mola związku o wzorze 3, w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, również w obecności 1 mola trzeciorzędowej aminy. Sposób ten można stosować do wytwarzania związków o wzorze 1, którym R_1 i R_2 są jednakowe /albo różne/ i R_3 i R_4 są również jednakowe /albo różne/.

W związkach o wzorze 1 rodniki alkilowe oznaczają rodniki metylowe, etylowe, propylowe lub butylowe albo ich izomery, a podstawniki R_3 i R_4 jako atomy chlorowca oznaczają atomy fluoru, chloru, bromu albo jodu.

Reakcję prowadzi się korzystnie w środowisku obojętnego rozpuszczalnika organicznego, który nie reaguje ze związkiem wyjściowym o wzorze 2 ani z innymi składnikami reakcji. Jako rozpuszczalnik stosuje się np. czterowodorofuran, benzen, eter dwuetylowy lub chlorek metylenu, przy czym najkorzystniej jest stosować czterowodorofuran. Ilość rozpuszczalnika nie ma decydującego znaczenia, ale powinna być dostateczna do rozpuszczenia związku o wzorze 2.

Podczas reakcji wytwarza się kwas solny i korzystnie usuwa się go w miarę powstawania, stosując w tym celu znane sposoby, np. dodając do mieszaniny reakcyjnej substancję wiążącą kwas. Przykładami takich substancji są trzeciorzędowe

aminy, takie jak trójmetyloamina, trójetyloamina, trójpropyloamina, trójbutyloamina itp.

Reakcję można prowadzić w różnych temperaturach; mianowicie od około -30°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, ale korzystnie stosuje się temperaturę około 0°C . Przebieg reakcji kontroluje się znanymi sposobami, np. stwierdzając obecność żądanego produktu metodą analizy widma magnetycznego rezonansu jądrowego albo metodą chromatografii cienkowarstwowej. Otrzymany związek o wzorze 1 wyosobnia się znanymi sposobami, np. przez odsączenie stałej pozostałości i odparowanie rozpuszczalnika z przesączu.

Związki wyjściowe o wzorze 2 są związkami znanymi.

Następujące przykłady ilustrują środek według wynalazku. W przykładach tych, o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe.

Przykład I. Koncentrat dający się emulgować i mający następujący skład:

N,N''-dwutio-bis[N'-/2-metylo-4-chlorofenyl- lo/-N-metylo]-formamidyna	15,0%
techniczny alkilonaftalen o temperaturze wrzenia $238-239^{\circ}\text{C}$ /Velsicol AR50/	19,7%
ksylen	17,4%
aceton	17,4%
dwuchloroetylen	25,4%

mieszanina alkiloarylosulfonianów i alkilofenoksypolietoksyetanoli /Triton X-151/ 5,1%
wytwarza się mieszając 15,0 kg podanej wyżej pochodnej formamidyny, 19,7 kg preparatu Velsicol AR50, 17,4 kg ksyleny, 17,4 kg acetonu, 25,4 kg dwuchloroetyleny i 5,1 kg preparatu Triton X-151. Po zmieszaniu 3,0 kg tego koncentratu z 37 litrami wody otrzymuje się emulsję do rozpylania, zawierającą około 11000 części wagowych substancji czynnej na 1 milion części wagowych emulsji. Emulsja ta, stosowana w ilości 148 litrów/ha nadaje się do opylania owocujących jabłoni w celu zabezpieczenia ich przed szkodnikami przedziorkowatymi.

Przykład II. Koncentrat dający się emulgować, mający następujący skład:

N,N''-dwutio-bis[N'-/2-metylo-4-chlorofenyl- lo/-N-metylo]-formamidyna	40,0%
techniczny alkilonaftalen o temperaturze wrzenia $238-239^{\circ}\text{C}$ /Velsicol AR50/	13,7%
ksylen	12,3%
aceton	11,3%
dwuchloroetylen	17,7%
mieszanina alkiloarylosulfonianów z alkilo-	

fenoksypolietoksyetanolem /Triton X-151/ 5,0%
wytwarza się mieszając 40,0 kg podanej wyżej formamidyny, 13,7 kg preparatu Velsicol AR50, 12,3 kg ksyleny, 11,3 kg acetonu, 17,7 kg dwuchloroetyleny i 5,0 kg preparatu Triton X-151. Po zmieszaniu 760 kg tego koncentratu z 37 litrami wody otrzymuje się emulsję do rozpylania zawierającą około 8000 części wagowych czynnej substancji na 1 milion części wagowych emulsji. Emulsja ta, stosowana w ilości około 195 litrów na 1 ha nadaje się do zwalczania słonecznicy orzechówki w uprawach bawełny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania szkodników w rolnictwie, znamienny tym, że oprócz znanego nośnika zawiera jako czynną substancję co najmniej jeden nowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca albo rodniki alkilowe o 1—4 atomach węgla, a n oznacza liczbę 1 lub 2, przy czym gdy n oznacza liczbę 2, wówczas R_1 i R_2 są jednakowe i R_3 i R_4 są jednakowe.

2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera 0,003—80% wagowych substancji czynnej.

3. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera N,N''-tio-bis[2-metylo-4-chlorofenyl/-N-metyloformamidynę].

4. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynną substancję zawiera N,N''-dwutio-bis[N'-/2,4-ksylilo/-N-metyloformamidynę].

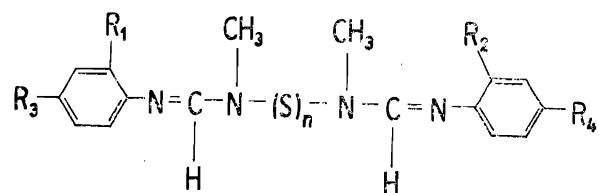
5. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynną substancję zawiera N,N''-dwutio-bis[N'-/2-metylo-4-chlorofenyl/-N-metyloformamidynę].

6. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynną substancję zawiera N,N''-dwutio-bis[N'-/2-metylo-4-bromofenyl/-N-metyloformamidynę].

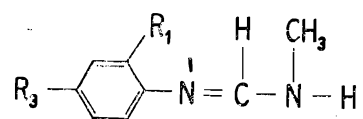
7. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynną substancję zawiera N,N''-tio-bis-[N'-/2-metylo-4-bromofenyl/-N-metyloformamidynę].

8. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynną substancję zawiera N,N''-tio-bis[N'-/2,4-ksylilo/-N-metyloformamidynę].

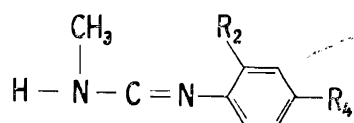
9. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako czynną substancję zawiera N'-/2-metylo-4-chlorofenyl/-N''-/2,4-ksylilo/-N,N''-tio-bis[N-metyloformamidynę].



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3