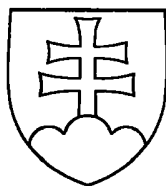


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

7577-88

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

A 01N 53/00

A 01N 57/12

A 01N 57/16

- (22) Dátum podania: 18.11.88
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 18.11.87
(32) Dátum priority: 5114/87
(33) Krajina priority: HU
(40) Dátum zverejnenia: 06.08.97
(86) Číslo PCT:

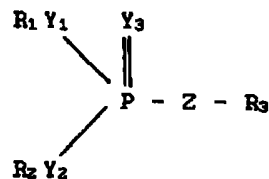
(71) Prihlasovateľ: CHINOIN Gyógyszer és Vegyészeti termékek Gyára Rt., Budapest, HU;

(72) Pôvodca vynálezu: Pap László, Dr., Ing., Budapest, HU;
Somfai Éva, Dr., Ing., Budapest, HU;
Szegő András, Dr., Ing., Budapest, HU;
Székely István, Dr., Ing., Dunakeszi, HU;
Nagy Lajos, Ing., Szentendre, HU;
Hidasi György, Ing., Budapest, HU;
Zoltán Sándor, Ing., Budapest, HU;
Tóth Andrea, Ing., Budapest, HU;
Bertók Béla, Dr., Ing., Budapest, HU;
Botár Sándor, Dr., Ing., Budapest, HU;
Gajáry Antal, Dr., Ing., Budapest, HU;
Hegedűs Ágnes, Ing., Budapest, HU;
Deák Aniko, Budapest, HU;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Viaczložkový pesticídny prostriedok**

(57) Anotácia:

Viaczložkový pesticídny prostriedok proti artropódam, ktorý ako účinnú látku obsahuje pyretroidy, fosfátové estery, prípadne piperonybutoxid a prísady. Ako pyretroidovú zložku obsahuje 0,1 až 40 % hmotn. cypermetrínu, vzhľadom na celkovú hmotnosť, ktorý z ôsmich možných izomérov obsahuje 40 až 100 % hmotn. 1RcisS a/alebo 1RtransS stereoizoméru, a ako druhú zložku najmenej jednu zlúčeninu fosforu všeobecného vzorca (I), ktoré sú toxické voči artropódam, v pomere 1 : 1 až 99 vzhľadom na množstvo cypermetrínu.



(I)

Viaczložkový pesticídny prostriedok

Oblasť techniky

~~Predložený~~ Vynález sa týka viaczložkových pesticídnych prostriedkov, najmä artropodicídnych prostriedkov.

Doterajší stav techniky

Jedným zo zrejmych dôvodov použitia zmesi účinných látok je rôzna senzibilita jednotlivých škodcov voči používaným chemikáliám a v určitej situácii je často lacnejšie, vhodnejšie a účinnejšie použitie vhodne kombinovaných zmesí (J. Stored Prod. Res., 1977, Vol.13., 129-137; Pestic Sci., 1983, 14 385-398; Pestic. Sci., 1983, 14 373-384; JP patenty 50 58237 /1975/ 1973; 54 95730 /1979/ 1978; 54 92625; 53 62830 /1970/1976/.

Je známe, že absorbované pyretróidy sa stávajú neúčinnými voči hmyzu na základe rôznych mechanizmov. Jeden z týchto detoxikačných mechanizmov je spôsobený esterázami; štiepením esterovej väzby sa pyreteroid hydrolyzuje na netoxickú molekulu. Fosfátové estery inhibujú určité skupiny enzýmov metabolizujúcich pyretróidy. Esterázy pôsobia rozdielne vzhľadom na druhy, lokalizáciu substrátu - špecifický charakter a kinetické parametre. Inhibičná účinnosť určitých inhibítorov esterázy je teda rôzna. Na základe toho, že u jedného druhu inhibítor ovplyvňuje metabolizmus daného pyreteroidu, nemožno predpokladať interakcie u ďalších druhov alebo u inej molekuly pyreteroidu.

Tak napríklad insekticíd profenofos účinne inhibuje enzýmy hydrolyzujúce permethrin; cypermethrin nemá nepyretroidný účinok na larvy *Tribolium castaneum* (Pestic. Biochem. Physiol., 1980, 14 81-85; Pestic. Sci., 1983 14 367-372).

Ďalším príkladom rozdielných výsledkov je, že insekticíd chlorpyrifos pôsobí synergicky s flycitrinátom a fenvalerátom na *Spodoptera littoralis*, ale pôsobí ako antagonista na toxicitu cypermethrinu /BCPC Proceedings Vol. 3, 943/. Proti rovnakým druhom pôsobí monocrotofos, profenofos, azifos-metyl a acefát synergicky v značnej miere spolu s cypermethrinom, fenvalerátom a deltamethrínom. Nasledujúce kombinácie sú výnimkou: fenvalerate + azinfos-metyl, deltamethrin + azinfos-metyl, deltamethrin + profenofos. Aditívne alebo antagonistické interakcie uvádza Phytoparasitica 1986, 14 /2/, 101. Synergický efekt mohol byť preukázaný len pri orálnom podaní účinných látok, pri povrchových testoch neboli preukázané žiadne výsledky.

Pri rezistencii možno predpokladať uspokojivé výsledky pri tých kombináciách, kde sa dá medzi účinnosťou jednotlivých komponentov pozorovať negatívna krížová korelácia. Jednou z menej skúmaných zmesí je zmes fenvalerátu a azinfos-metylu a negatívna krížová korelácia voči roztočom /*Tetranychus urticae*/ uvedené v Nature 1979, 281, 298. Zmes 1:1 týchto dvoch účinných zložiek má za následok výhodnú účinnosť voči senzibilným a rezistentným roztočom /Pestic. Sci., 1980 11, 600/.

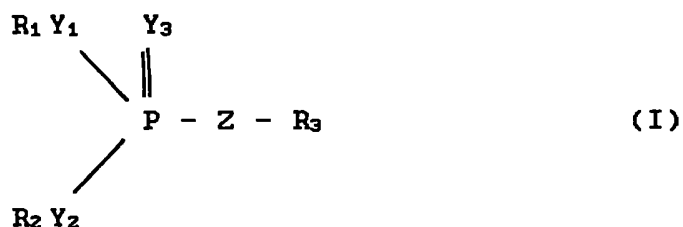
Podľa DE patentu 2757768 zmesi obsahujúce permethrin ako jednu zo zložiek a bromofosetyl, chlórpyrifos, bromfos, malation a diazinon ako druhú zložku, vykazujú antagonistické interakcie na laboratórne normálne senzibilné muchy /*Musca domestica*/, ale na vybratých a rezistentných populáciách je hodnota ID₅₀ o jeden stupeň vyššia a tieto kombinácie vykazujú synergizmus. Na *Christoneura occidentalis* patriaceho do rady Lepidoptera vykazuje

chlorpyrifos s deltametrinom pri pomere 10 : 1 synergický účinok, ale pôsobí ako antagonista s permetrinom a fenvalerátom /J. Econ.Entomol., 1984, 77, 16-22/, zatiaľ čo na ďalšie druhy Lepidopter /Ostrinia nubialis/ kombinácie permetrin - chlorpyrifos vykazuje významný synergický účinok v širokom rozmedzí kombinácií /J. Econ.Entomol., 1982, 75, 28-30/.

Môže sa stať, že synergický účinok môže byť pozorovaný na senzibilné kmene a pri kmeňoch už rezistentných môže byť pozorovaný antagonizmus. Ako príklad tohto efektu možno uviesť interakciu cypermetrinu a monocrotofosu na Spodoptera littoralis /Med. Fac. Landbouw. Rijkauniv. Gent, 50/2b, 1985 751/.

Podstata vynálezu

Predložený vynález sa týka prostriedku s obsahom niekoľkých látok účinných voči artropódom a obsahujúcich ako účinnú zložku pyretroidy, fosforečné estery, prípadne piperonylbutoxid a prídavné látky, pričom pyretroidová zložka obsahuje 0,1 až 40 % hmotn. cypermetrinu obsahujúceho 40 až 100 hmotnostných % 1RcisS a/alebo 1RtransS stereoizoméru z ôsmich rôznych izomérov, ktoré vo vzťahu k izoméru cypermetrin obsahujú v pomere 1:1-99 najmenej jednu zlúčeninu fosforu všeobecného vzorca I



kde

Y_2 , Y_3 znamená kyslík, síru

Y_1 znamená kyslík, síru, dusík

Z znamená kyslík, síru, dusík, uhlík

R_1 , R_2 znamená CH_3 , CH_2-CH_3 , $CH_2-CH_2-CH_3$

R₃ znamená nasýtený, nenasýtený, s priamym alebo rozvetveným reťazcom, cyklický, substituovaný alkyl, aryl, kondenzovaný aryl alebo heterocyklus
pri pomere 1:1 až 1:99 vzhľadom na množstvo cypermetrinu s toxickými účinkami voči artropódom.

Predložený vynález je založený na poznaní, že pri použití cypermetrinu ako účinnej zložky, obsah definovaných stereizomérov alebo ich zmesí výrazne ovplyvňuje smer a rozsah interakcie. Bolo zistené, že pri udržaní nezmeneného pomeru kombinácie, má rovnaká zmes všetky formy interakcií ako je synergizmus alebo antagonizmus v závislosti na tom, aký stereoizomér cypermetrinu bol použitý.

Nie je známa žiadna publikácia zaoberajúca sa kombináciou pyretroid + fosfátový ester, v ktorej by bola interakcia tejto kombinácie skúmaná z hľadiska všetkých možných izomérov. Výsledky sú uvedené v príkladoch 1 až 4, pričom príklad 1 znázorňuje interakcie troch izomérov cypermetrinu a quinalfosu na *Musca domestica* v kombinačnom pomere 1 : 5. V závislosti na použitých izoméroch môžu byť pozorované všetky antagonistické, aditívne a synergické interakcie.

Zmenou pomeru izoméru cypermetrinu : fosfátovému esteru na 1:10 pôsobia štyri zvlášť testované izoméry s quinalfosom ako synergické činidlo /viď tab. 2/. Podobnú tendenciu možno pozorovať pri testovaní chinmixu obsahujúceho štyri izoméry s quinalfosom : zvýšením parciálneho pomeru fosfátového esteru je antagonizmus uskutočnený z východiskového aditívneho účinku pri začiatočnom pomere 1:10 a mení sa na synergický. Cypermetrin obsahujúci 8 izomérov sa chová úplne odlišne a vykazuje antagonistický účinok pri pomere 1:10 a 1:20 /príklad 2/. Niektoré zmesi izomérov cypermetrinu obsahujúce 8 izomérov vykazujú rôzne interakcie pri kombinácii s rôznymi insekticídmi a akaricídmi. Pri testovaní jednotlivých prípadov bolo dokázané, že v prípade určitých cypermetrinových izomérov boli získané výborné synergické účinky vhodným výberom kombinačných pomerov

v porovnaní s cypermetrinom, obsahujúcim 8 izomérov. Podľa našich testov najlepšie výsledky dávajú najmä tie kombinácie, v ktorých zložka cypermetrinu obsahuje najmenej 40 % 1RcisS a/alebo 1RtransS izoméru. Na základe údajov z príkladu 2 môže byť uvedená nasledujúca tabuľka.

Kombinácia quinalposu

zmesi izomérov cyper- metrinu	počet izomérov	pomer cis:trans	1RcisS 1RtransS:	LD ₅₀ /ng/ samotný + Qui	mucha SF
			pomer k ďal- ším izomérom		
cypermetrin	8	40:60	25:75	11,0	14,1 0,78
transmix	2	0:100	50:50	9,4	7,1 1,32
chinmix	4	40:60	50:50	4,6	3,6 1,31
1RcisS+1RtransS	2	50:50	100:0	2,3	1,6 1,44

Prípravky podľa vynálezu podľa toho zahrňujú danú zmes izomérov cypermetrinu a ako insekticíd organický fosfátový ester, a prípadne aktivátor slúžiaci na ničenie artropódov, na inhibíciu ich vývoja a rastu, na porušenie ich správania a výživy, a tým na prevenciu ich škodlivosti. Ako pyretroid je použitá kombinácia cypermetrinu obsahujúceho najmenej 40% 1RcisS a 1RtransS izoméru, výhodne v pomere RcisS : 1ScisR : 1RtransS : 1StransR = 20:20:30:30 - 40:40:10:10 a 1RtransS : 1StransR = 40-60-100:0.

Kombinačný pomer izoméru cypermetrinu a fosfátového esteru v zmesi sa môže pohybovať medzi 1:1 a 1:99, výhodne medzi 1:10 až 1:99.

Prípravky podľa vynálezu obsahujú ako insekticídy a akaricídy fosfátové estery, výhodne estery fosforečných kyselín, tiofosforečných kyselín a ditiofosforečných kyselín. Niektoré príklady sú uvedené ďalej pomocou ich R-ISO názvov bez ich kompletných chemických vzorcov :

kyseliny fosforečné : fosfamidon, heptenofos, tetrachlorvinfos, dichlorvos, trichlorfon, propetamfos,

kyseliny thiofosforečné : paration, metylparation, fenitro-
tion, diazinon, triazofos, pirimifos-etyl, pirimi-
fos-metyl, demeton, mevinfos, quinalfos, fention,
bromofos, coumafos, etoprop, kyanofos,

dithiofosfáty : malation, mefosfolan, formotion, fentoát,
fosmet, metidation, fosalone, sulprofos.

Obzvlášť výhodné tiofosforečné kyseliny sú vybrané zo súboru, ktorý tvorí quinalfos, diazinon, triazofos a dithiofosfáty sú výhodne vybrané zo skupiny tvorenej fosalomom a metidationom a výhodnou kyselinou fosforečnou je heptenofos.

Výhoda nových prípravkov spočíva v tom, že významné synergické interakcie možno dosiahnuť bez zmeny účinku a je možné získať redukciu dávky vzhľadom na celkovú použitú účinnú zložku. Tým môžu byť náklady na ochranu životného prostredia a tiež náklady na ochranu rastlín znížené v porovnaní s ostatnými kombináciami fosfátových esterov, obsahujúcimi všetky izoméry cypermetrinu.

Tento výhodný efekt možno vysvetliť rôznym mechanizmom účinku zložiek v zmesi. Vysoko lipofilné a rýchlo pôsobiace izoméry cypermetrinu sú menej selektívne a ničia všetky artropódy nachádzajúce sa na ošetrovanom pozemku na rozdiel od fosfátových esterov, ktoré ničia všetkých škodcov, živiacich sa ošetrovanou plodinou a ich účinok na užitočné artropódy je nižší.

Dávka cypermetrinu môže byť v prípravkoch podľa vynálezu značne redukovaná, a to vzhľadom na synergický účinok, pričom dávka fosfátového esteru ako taká je subletálna, nežiadúci vedľajší účinok pyretroidov na užitočné parazity je redukovaný. Celková subletálna dávka fosfátových esterov

vykazuje nižší toxický účinok na užitočné artropódy, nakoľko tieto nie sú orálne intoxikované.

Podľa predloženého vynálezu výhodné kombinácie na použitie voči škodcom v poľnohospodárstve sú tie, ktoré ako účinnú zložku obsahujú 1RcisS + 1ScisR : 1RtransS + 1StransR páry enantiomérov v pomere 55:45-25:75. Ďalej je výhodné, ak prípravky obsahujú 5-50 % hmotn. quinalfosu, diazinonu a/alebo fosalonu a 0 až 10 hmotnostných % piperonylbutoxidu. V týchto prípadoch sú emulgovateľné koncentráty obsahujúce ako nosič zmes aromatických rozpúšťadiel, výhodne alkylbenzénov, ako je Solvesso 100, Solvesso 150.

Ďalšou preferovanou oblasťou aplikácie prípravkov podľa predloženého vynálezu je oblasť veterinárna. Tieto prípravky obsahujú 1RtransS a 1StransR enantiomérový pár, 5-50 hmotnostných % fosalonu alebo 5-50 % hmotn. malationu a 0-10 % hmotn. piperonylbutoxidu. Veterinárne prípravky sú výhodné vo forme emulgovateľných koncentrátov, obsahujúcich ako prídavnú látku zmes aromatických rozpúšťadiel, výhodne alkylbenzény v pomere 1:0,2-10 vzhľadom na celkovú hmotnosť účinnej látky.

Prípravky môžu obsahovať ako prídavné látky iónové povrchovo aktívne látky, výhodne 0,1-20 % hmotn. vápenatej soli alkylarylsulfonátu, neiónogénne povrchovoaktívne látky, výhodne 0,5 až 40 % hmotn. alkylfenolpolyglykoléteru obsahujúceho 10 mol etylénoxidu a/alebo 0,5-40 % hmotn. tristyrylfenoletoxylátu /EO-20/ a rozpúšťadla, výhodne xylén alebo zmesi aromatických rozpúšťadiel.

Emulgovateľné koncentráty s dobrou kvalitou môžu byť získané v prípade quinafosu alebo prípadne kombinácie quinafos PBO v zmesiach aromatických rozpúšťadiel. V niektorých prípadoch môže byť preferovaná zmes aromatických rozpúšťadiel. Ako povrchovo aktívna látka je preferovaná vápenatá soľ alkylarylsulfonátu 10-40 g/l a ako neiónogénna povrchovo aktívna látka alkylfenolpolyglykolestery

obsahujúce 10 ml etylénoxidu v koncentrácii 50-10 g/l a/alebo 10-10 g/l tristyrylfenoletoxylátu /EO-20/. Pre fosalonové prípravky môže byť xylén nahradený zmesou aromatických rozpúšťadiel alebo špeciálnymi aromatickými rozpúšťadlami ako je Solvesso 100-150.

Transparentné roztoky môžu byť získané, ak sa účinná zložka rozpustí v xyléne alebo v zmesi aromatických rozpúšťadiel a ako spolurozpúšťadlo môže byť použitý n-butanol. Na prípravu vo vode rozpustných transparentných roztokov môže byť použitá kombinácia povrchovo aktívnych látok použitých pre emulgovateľné koncentráty, ale v koncentrácii zvýšenej na 20 až 50 % hmotn.

Ako zmes aromatických rozpúšťadiel sú výhodné zmesi pripravené katalytickou aromatizáciou benzénu, v ktorých minimálny aromatický podiel je 75 % a získajú sa v podstate čisté aromatické uhľovodíkové frakcie. Výhodnými produktami sú: Solvesso 100 /99 % obsah aromátov, 90 % C₉alkylbenzénu/, Solvesso 150 /99 % obsah aromátov, 85 % C₁₀ alkylbenzénu/. Rovnako vhodné sú Shellsol, Aromasil H a Aromatol.

Skratky, ktoré sa vyskytujú v tabuľke, majú nasledujúci význam:

CIP = cypermetrin = alfa-kyano-3-fenoxybenzyl-3-/2,2-di-chlorvinyl/-2,2-dimethyl-cyclopropan-karboxylát

CHX ="chinmix"= z možných izomérov cypermetrinu zmes 40:60 izomérov 1RcisS+1ScisR : 1RtransS+1StransR

TRX = tranmsmix = z možných izomérov cypermethrinu zmes 50:50 1RtransS : 1StransR

QUI = quinalfos = 0,0-dietyl-0-chinaoxalin-2-yl-fosfortioát

DIA = diazinon = 0,0-dietyl-0-2izopropyl-6-metypyrimidin-4-yl-fosfortioát

TRIA = triazofos = 0,0-dietyl-0-1-fenyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl-fosfortioát

MET = metidation = S-2,3-dihydro-5-metoxy-2-oxo-1,3,4-
tiadiazol-3-yl-metyl-0,0-dimetyl-
fosforditioát

HEPT = heptenofos = chlorbicyklo/3,2,0/hepta-2,6-dien-6-
yl-dimetyl-fosfát

PHOS = fosalone = S-6-chlor-2,3-dihydro-2-oxobenzoxazol-3-
yl-metyl-0,0-dietylfosforditioát

SF = synergický faktor

PBO = piperonylbutoxid

Predložený vynález je bližšie ilustrovaný nasledujúcimi príkladmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Účinnosť insekticídov a insekticídnych zmesí bola stanovená v 3 až 5 dňových dospelých samičkách múch domácich /Musca domestica/. Použitá množstvo účinnej látky bolo aplikované v 0,22 µl kvapkách na dorzálnu pokožku múch mierne narkotizovaných pomocou oxidu uhličitého. Ošetrené muchy boli umiestnené do nádobiek z plexiskla a bolo im dodávané ľubovoľné množstvo vody a cukru. Po 24 hodinách boli spočítané usmrtené muchy a ich pomer bol vyjadrený v %. V každej dávke bolo skúmaných 20 múch v 2 až 4 paralelných testoch. Testy boli opakované 3 až 5 krát.

Kombinačná interakcia je daná vzájomným pomerom predpokladaného účinku vypočítaného na základe zložiek ako takých k stanovenému účinku. Ak je stanovený účinok vyšší ako účinok predpokladaný, je účinok interakcie synergický, ak sú obidva účinky rovnaké, potom je interakcia aditívna a ak je účinok nižší, ide o antagonistický účinok zložiek. V príkladoch je pre každú dávku rozdiel predpokladaného a stanoveného účinku v percentách daný indexom kotoxicity. Podľa vyššie uvedeného znamená pozitívna hodnota synergický a negatívna hodnota antagonistický účinok.

Tabuľka 1

Interakcia izomérov cypermetrinu a quinalfosu meraná
topickou metódou na muche domácej /Musca domestica/

Pomer pyretroidu a fosfátového esteru = 1:5

dávka/ng.mucha⁻¹/ stanovený účinok predpokla- index
1RtransS QUI* 1RtransS QUI 1RtransS+Q/daný kotoxi-
1:5 účinok/%/ city/%/

úmrtnosť						
0,93	5	0	0	0	0	-
1,56	8	0	0	0	0	-
2,59	13	20	0	15	20	-5
4,32	22	30	0	30	30	0
7,20	36	65	0	60	65	+5
12,00	60	90	0	90	90	0

1RcisS QUI	1RcisS QUI	1RcisS+QUI				
1:5						
0,35	2	0	0	0	0	0
0,50	3	5	0	10	5	+5
0,72	4	15	0	25	15	+10
1,03	5	35	0	40	35	+5
1,47	7	45	0	60	45	+15
2,10	11	70	0	75	70	+5
3,0	15	60	0	100	90	+1

1StransR QUI	1StransR QUI	1StransR+QUI				
48	240	0	15	0	15	-15
67	343	0	25	10	25	-15
98	490	0	45	25	45	-20
140	700	0	60	40	60	-20
200	1000	10	75	65	85	-20

*dávky quinalfosu boli zaokrúhlené na celé čísla.

Tabuľka 2

Interakcia izomérov cypermetrinu a quinalfosu meraná
topickou metódou na muche domácej /Musca domestica/

Pomer pyretroidu a fosfátového esteru = 1:10

dávka/ng.mucha⁻¹/ stanovený účinok predpokla- index
1RtransS QUI 1RtransS QUI 1RtransS+Q//daný kotoxi-
1:10 účinok/%/ city/%/

úmrtnosť						
1,56	17	0	0	10	0	+10
2,59	26	20	0	40	20	+20
4,32	43	30	0	70	30	+40
7,20	72	65	0	90	65	+25
12,00	120	90	0	100	90	+10

1RcisS QUI 1RcisS QUI 1RcisS+QUI
1:10

0,35	4	0	0	5	0	+5
0,50	5	5	0	25	5	+20
0,72	7	15	0	35	15	+20
1,03	10	35	0	50	35	+15
1,47	15	45	0	75	45	+30
2,10	21	70	0	85	70	+15
3,0	30	90	0	100	90	+10

1StransR QUI 1StransR QUI 1StransR+QUI
1:10

11,8	118	0	0	10	0	+10
16,8	168	0	0	20	0	+20
24,0	240	0	15	35	15	+20
34,3	343	0	25	55	25	+30
49,0	490	0	45	70	45	+25
70,0	700	0	60	80	60	+30
100,0	1000	0	75	100	75	+25

dávka/ng.mucha ⁻¹ /		stanovený účinok			predpokla- index	
1RcisS	QUI	1RcisS	QUI	1RcisS+QUI	daný	kotoxi-
1:10					účinok/%/	city/%/
11,8	118	0	0	15	0	+15
16,8	168	0	0	25	0	+25
24,0	240	0	15	40	15	+25
34,3	343	0	25	60	25	+35
49,0	490	0	45	75	45	+30
70,0	700	0	60	90	60	+30
100,0	1000	0	75	100	75	+25

Údaje v tabuľke 1 ukazujú, že určité čisté izoméry cypermetrinu vykazujú s quinalfosom rôzne interakcie pri nezmenenom kombinačnom pomere 1:5 v závislosti na dávke. Aditivita /1RtransS/, antagonizmus /1StransR/ a synergizmus /1RcisS/ možno pozorovať nezávisle na pomere cis : trans alebo sterickej štruktúre 1C a 8C asymetrických uhlíkových atómov.

Tabuľka 2 ukazuje synergizmus pre kombináciu rôznych cypermetrinových izomérov s quinalfosom pri pomere 1:10, zatiaľčo pri pomere 1:5 sa objavujú všetky formy interakcií /tabuľka 1/.

Príklad 2

Interakcia cypermetrinu, chinmixu, transmixu a zmesi izomérov 1RcisS + 1RtransS /1:1/ cypermetrinu s quinalfosom boli skúmané pri použití metódy popísanej v príklade 1. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3 a dokazujú že oproti čistým izomérom cypermetrinu chinmix, transmix a 1:1 zmesi 1RcisS + 1RtransS vykazujú výrazný synergizmus pri pomere 1:10 alebo pri vyššom pomere pyretroid : fosfátový ester. Zmesi cypermetrinu obsahujúce 8 izomérov : quinalfos pri pomere 1:10 - 1:20 vykazujú antagonizmus.

Pretože dávky quinalfosu ako také v zmesiach 1:10 boli neúčinné, bol získaný rozsah synergických interakcií, ak

hodnoty LD₅₀ stanovené u samostatnej zmesi cypermetrinových izomérov boli vydelené hodnotami LD₅₀ stanovenými v kombinácii.

Tabuľka 4 ukazuje hodnoty vypočítané z údajov v tabuľke 3 probitovou analýzou /Finney 1971/.

Tabuľka 4

Interakcia zmesi cypermetrinových izomérov a quinalfosu meraná topickou metódou na muche domácej /Musca domestica/
Pomer pyretroidu a quinalfosu = 1:10

cypermetrin zmesi izomérov	samostatný		v kombinácii		synergický faktor	
	LD ₅₀	LD ₅₀	LD ₅₀	LD ₅₀	LD ₅₀	LD ₅₀
cypermetrin	11,0	36,7	14,1	58,1	0,78	0,63
transmix	9,4	25,5	7,1	23,1	1,32	1,10
chinmix	4,6	21,9	3,5	16,8	1,31	1,30
1RcisS+1RtransS*	2,3	8,4	1,6	4,7	1,44	1,79

*zmes 1:1

Tabuľka 3

Interakcia rôznych zmesí cypermethrinových izomérov a quinalfosu meraná na muche domácej /Musca domestica/
topickou metódou pri rôznych pomeroch kombinácií

dávka/ng.mucha ⁻¹ /		nameraná účinnosť			predpokla- index	
CIP	QUI	CIP	QUI	CIP+QUI	daná	ko toxí- účinnosť/%/ city /%/
1:10		mortalita				
3,35	34	5	0	0	5	-5
4,80	48	10	0	10	10	0
6,86	69	30	0	20	30	-10
9,80	98	45	0	35	45	-10
14,0	140	60	0	50	60	-10
20,0	200	80	0	65	80	-15

1:20						
3,35	67	5	0	0	5	-5
4,80	96	10	0	0	10	-10
6,86	138	30	0	20	30	-10
9,80	196	45	0	40	45	-5
14,0	280	60	15	65	75	-10
20,0	400	80	35	90	100	-10

CHX	QUI	CHX	QUI	CHX+QUI		
1:5						
1,18	6	10	0	0	10	-10
1,68	8	15	0	10	15	-5
2,40	12	25	0	15	25	-10
3,43	17	35	0	25	35	-10
4,90	25	50	0	45	50	-5
7,00	35	70	0	60	70	-10
10,00	50	80	0	70	80	-10

dávka/ng.mucha ⁻¹ /	nameraná účinnosť			predpokla-	index
CHX	QUI	CHX	QUI	CHX+QUI	daná
					účinost'/%/
					city %/

1:10						
1,18	12	10	0	15	10	+5
1,68	17	15	0	25	15	+10
2,40	24	25	0	35	25	+10
3,43	34	35	0	45	35	+10
4,90	49	50	0	55	50	+5
7,00	70	70	0	80	70	+10
10,00	100	80	0	90	80	+10

1:20						
0,82	16	0	0	15	0	+15
1,18	24	10	0	25	10	+15
1,68	34	15	0	40	15	+25
2,40	48	25	0	50	25	+20
3,43	69	35	0	70	35	+35
4,90	98	50	0	85	50	+25
7,00	140	70	0	100	70	+30
10,00	200	80	0	100	80	+20

1RcisS+ 1RtransS	QUI	1RcisS+ 1RtransS	QUI	1RcisS+QUI 1RtransS		
1:10		mortalita				
0,82	8	5	0	15	5	+10
1,18	12	20	0	35	20	+15
1,68	17	35	0	50	35	+15
2,40	24	55	0	70	55	+25
3,43	34	70	0	90	70	+20
4,90	49	80	0	100	80	+20
TRX	QUI*	TRX	QUI	TRX+QUI		
1:10						
3,43	34	5	0	15	5	+10
4,90	49	15	0	35	15	+20
7,0	70	30	0	45	30	+15
10,0	100	55	0	70	55	+15
16						

16

*dávky quinalfosu boli zaokrúhlené na celé čísla.

Príklad 3

Interakcia chinmixu a niektorých fosfátových esterov boli skúmané metódou popísanou v príklade 1 a ukazujú, že synergická účinnosť môže byť pozorovaná vtedy, ak sa kombinuje chinmix v pomere 1:10 alebo vyššom pomere pyretroid : fosfátový ester s diazoninom, triazofosom, metidationom a heptenofosom.

Tabuľka 5

Interakcia chinmixu s rôznymi insekticídmi typu organických fosfátov na muche domácej /Musca domestica/ meraná topickou metódou

dávka/ng.mucha ⁻¹ / CHX	DIA	nameraná účinnosť CHX	DIA	CHX+DIA	predpokla- daná	index kotoxi- účinnosť/%/ city/%/
---------------------------------------	-----	--------------------------	-----	---------	--------------------	--

1:10						
0,57	6	0	0	5	0	+5
0,82	8	0	0	10	0	+10
1,18	12	0	0	20	0	+20
1,88	19	5	0	25	5	+20
2,40	24	10	0	40	10	+30
3,43	49	45	0	70	45	+25
7,00	70	70	0	90	70	+20
10,00	100	85	0	100	85	+15

CHX	TRIA	CHX	TRIA	CHX+TRIA
-----	------	-----	------	----------

1:10						
0,82	8	0	0	5	0	+5
1,18	12	0	0	10	0	+10
1,88	19	5	0	20	5	+15
2,40	24	10	0	30	10	+20
3,43	34	25	0	60	25	+35
4,90	49	45	0	70	45	+25
7,00	49	45	0	95	70	+15
10,00	100	85	0	100	85	+15

17

dávka/ng.mucha ⁻¹ /	nameraná účinnosť			predpokla-	index
CHX	TRIA	CHX	TRIA	daná	kotoxi-
1:50					účinnosť/%/ city/%/

0,57	29	0	0	5	0	+5
0,82	41	0	0	15	0	+15
1,18	59	0	0	20	0	+20
1,88	94	5	0	35	5	+30
2,40	120	10	0	50	10	+40
3,43	172	25	0	70	45	+45
4,90	245	45	5	85	50	+35
7,00	350	70	25	100	95	+5
10,00	500	85	45	100	100	-

CHX	MET	CHX	MET	CHX+MET
-----	-----	-----	-----	---------

1:10

0,82	8	0	0	5	0	+5
1,18	12	0	0	10	0	+10
1,88	0	5	0	30	5	+25
2,40	24	10	0	50	10	+40
3,43	34	25	0	65	25	+40
4,90	49	45	0	70	45	+25
7,00	70	70	0	90	70	+20
10,00	100	85	0	100	85	+15

CHX	HEPT	CHX	HEPT	CHX+HEPT
-----	------	-----	------	----------

1:5

1,88	9	5	0	5	5	-5
2,40	12	10	0	5	10	-5
3,43	17	25	0	20	25	-5
4,9	25	45	0	45	45	0
7,0	35	70	0	65	70	-5
10,0	50	85	0	75	85	-10

dávka/ng.mucha⁻¹/

nameraná účinnosť

predpokla-

index

CHX	HEPT	CHX	HEPT	CHX+HEPT	daná	kotoxi-
					účinnosť/%/	city/%/

1:20

0,82	16	0	0	5	0	+5
1,18	24	0	0	20	0	+20
1,88	38	5	0	30	5	+25
2,40	48	10	0	50	10	+40
3,43	69	25	0	65	25	+40
4,90	98	45	0	75	45	+30
7,00	140	70	0	90	70	+20
10,00	200	85	10	100	95	+5

CHX	MET	CHX	MET	CHX+MET
-----	-----	-----	-----	---------

1:20

0,57	11	0	0	0	0	0
0,82	16	0	0	5	0	+5
1,18	24	0	0	20	0	+20

50	500	80	0	95	80	+15
25	250	60	0	70	60	+10
12,5	125	40	0	55	40	+15
6,25	62,5	20	0	30	20	+10
3,125	31,25	10	0	15	10	+5

Príklad 5

Účinnosť piperonylbutoxidu v rôznych dávkach a chinmixu a quinalfosu v pomere 1:10 bola skúmaná na insekticídnu účinnosť postupom ako v príklade 1. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 7

Účinnosť piperonylbutoxidu v rôznych dávkach na insekticídnu účinnosť zmesi 1:10 chinmixu a quinalfosu na muchu domácu /Musca domestica/ meraná topicky

dávka/ng.mucha ⁻¹ /			nameraná účinnosť /%/*				zvýšenie o účinnosť /%/*		
CHX + QUI			/1/	/2/	/3/	/4/	/2/	/3/	/4/
mortalita									
1,18	+	12	15	15	20	25	+0	+5	+10
1,68	+	17	25	30	35	40	+5	+10	+15
2,40	+	24	35	45	50	65	+10	+15	+30
3,43	+	34	45	65	70	75	+20	+25	+30
4,90	+	49	55	75	85	90	+20	+30	+35
7,00	+	70	80	90	95	100	+10	+15	+20
10,00	+	100	90	95	100	100	+5	+10	+10

*symboly: /1/ CHX+QUI samostatný

/2/ CHX+QUI+PBO, CHX:PBO = 1:2

/3/ CHX+QUI+PBO, CHX:PBO = 1:4

/4/ CHX+QUI+PBO, CHX:PBO = 1:8

Príklad 6

10 g chinmixu sa rozpustí v 475 g xylénu pri 40°C za miešania. Za ďalšieho miešania sa k roztoku pridá 35 g

alkylarylsulfonátovej vápenatej soli a zmes 80 g alkylaryl fenolpolyglykoléteri /10 EO/. Po úplnom rozpustení sa pridá 40 g quinalfosu v 50 % xyléne. Prostriedok podľa vynálezu poskytuje emulziu stabilnú po 24 hodinách vo vode CIPAC D pri koncentrácii 0,2 a 0,5 % hmotn..

Príklad 7

K 80 g xylénu sa pridá 20 g alkylarylsulfonátovej soli pri 40°C a 90 g tristyryl-fenoletoxylátu /20-EO/. K roztoku sa tiež pridá 400 g piperonylbutoxidu. Za miešania sa v zmesi pomaly rozpustí 10 g chinmixu. Po úplnom rozpustení za miešania sa pridá roztok 400 g quinalfosu v 50 % xyléne. Prostriedok podľa vynálezu poskytuje emulziu stabilnú po 2 hodinách vo vode CIPAC D pri koncentrácii 0,2, 1 a 5 % hmotn.

Príklad 8

V 725 g Solvessa 100 sa rozpustí 10 g alkylarylsulfonátovej vápenatej soli a 55 g alkylfenolpolyglykoléteri /10-EO/. K roztoku sa pri 20°C pridá 200 g fosalonu. Roztok sa zahrieva na 40°C a rozpustí sa v ňom 10 g chinmixu. Vo vode s tvrdosťou 342 a 34,2 ppm pri koncentrácii 0,5 a 4 % hmotn. je zaistená stabilita emulzie po dobu 4 hodín pri 20°C a 30°C.

Príklad 9

18 g alkylarylsulfonátovej vápenatej soli a 60 g alkylfenolpolyglykoléteri /10 EO/ sa rozpustí v 512 g Solvessa 150. Pri izbovej teplote sa k roztoku pridá 400 g fosalonu a 10 g chinmixu rozpustené pri 40°C. Prostriedok poskytuje stabilnú emulziu pri skúške vo vode CIPAC D po dobu 2 hodín pri koncentrácii 0,2 %.

Príklad 10

20 g alkylarylsulfonátovj vápenatej soli, 70 g alkylfenolpolyglykoléteri /10-EO/ a 10 g tristyrylfenoletoetoxylátu /20-EO/ sa rozpustí v 440 g Aromatolu /zmes aromatických rozpúšťadiel/. Pri teplote 20°C sa k roztoku pridá 200 g fosalonu. Za miešania sa k zmesi pridá 250 g piperonylbutoxidu. Pri 40°C za pomalého miešania sa pridá 10 g chinmixu. Stabilita emulzie bola stanovená metódou CIPAC a bolo potvrdené, že sa získala stabilná emulzia.

Príklad 11

15 g alkylarylsulfonátovej vápenatej soli, 20 g alkylfenylpolyglykoléteri /15-EO/, 70 g tristyrylfenoletoetoxylátu /20-EO/ sa rozpustí v 85 g Aromatolu /zmes aromatických rozpúšťadiel/. K roztoku sa pridá 400 g piperonylbutoxidu. K zmesi sa pridá 400 g fosalonu pri 40°C a ďalej sa pridá 10 g chinmixu. Získa sa emulzia vo vode CIPAC D pri koncentrácii 0,2, 1, 5 % v priebehu 30 minút a 2 hodín.

Príklad 12

10 g alkylarylsulfonátovej vápenatej soli, 60 g alkylfenylpolyglykoléteri /15-EO/, 20 g tristyrylfenoletoetoxylátu /20 EO/ sa pridá k 400 g quinalfosu rozpusteného v 50 % xyléne. Za pomalého miešania sa rozpustí 10 g chinmixu pri 40°C. Po rozpustení sa pridá 400 g piperonylbutoxidu. Za stáleho miešania sa pridá 20 g n-butanolu a 80 g vody. Stabilita emulzie z transparentného roztoku meraná metódou CIPAC bola dostatočná.

Príklad 13

Zmieša sa 200 g piperonylbutoxidu a 60 g Solvessa 100. 150 g tristyrylfenoletoetoxylátu /20-EO/, 15 g alkylfenolpolyglykoléteri /8-EO/ a 5 g alkylarylsulfonátovej vápenatej soli sa pridá k zmesi. Pri 20°C sa pridá 200 g fosalonu a nasledujúcim rozpustením 10 g chinmixu v roztoku pri 40°C. Roztok sa ochladí na 20°C a pridá sa zmes 50 g n-butanolu a

300 g vody. Z transparentného roztoku sa získa stabilná emulzia vo vode CIPAC D pri koncentráciách 0,2 a 1 % hmotn.

Príklad 14

5 g chinmixu sa rozpustí v 200 g quinalfosu v 50 % xyléne. Do laboratórnej fluidnej sušiarne sa umiestni 450 g Wessalonu S /syntetická kyselina kremičitá s veľkým špecifickým povrchom/. Do fluidného lôžka sušiarne sa umiestnia 2 vrstvy pulverizátora. Pri vstupnej teplote 80°C sa na fluidizačný Wessalon S rozprašuje xylénový roztok quinalfosu a chinmixu s prietokovou rýchlosťou 300ml/hodinu. Po ukončení práškovania sa xylén odstráni z Wessalonu S prúdom teplého vzduchu. Po sušení zmesi chinmixu a quinalfosu aplikovanej na Wessalon S ako nosič sa táto zmes umiestni do laboratórneho práškového homogenizátora s kapacitou 3 litre. V uvedenom poradí sa za miešania pridá 320 g neuburgskej kriedy, 60 g Dispersogenu A /kondenzačný produkt kyseliny naftalénsulfónovej s formaldehydom/ a 20 g Netzer IS /sodná soľ alifatickej sulfónovej kyseliny/. Po ukončení pridávania všetkých zložiek sa v homogenizácii pokračuje 20 sekúnd. Prášková zmes sa melie vo vzdušnom mlyne na veľkosť častíc 10 µm. Tekutosť podľa CIPAC je 86 %. Doba zvlhčenia je 20 sekúnd.

Príklad 15

V 100 g 50 % xylénového roztoku quinalfosu sa rozpustí 5 g chinmixu. Xylénový roztok sa rozprašuje na 400 g nosiča Wessalon S fluidizačným postupom uvedeným v príklade 1. Suchá zmes sa umiestni do laboratórneho homogenizátora popísaného v príklade 1 a homogenizuje sa so 465 g neuburgskej kriedy, 60 g Dispersogenu A a 20 g Netzer IS. Získaná prášková zmes sa melie vo vzdušnom mlyne na častice menšie než 10 µm. Tekutosť podľa CIPAC je 82 %. Doba zvlhčenia je 18 dní.

Príklad 16

V 100 g 50 % xylénového roztoku quinalfosu sa rozpustí 100 g piperonylbutoxidu. K roztoku sa pridá 5 g chinmixu a zmes sa zmieša s nosičom Wessalon S a suší sa. Suchý premix sa umiestni do laboratórneho homogenizátora a za miešania sa pridá 195 g neuburgskej kriedy, 70 g Dispersogenu A a 30 g Netzeru IS. Homogénny produkt sa melie vo vzdušnom mlyne. Tekutosť produktu podľa CIPAC je 85 %. Doba zvlhčenia je 22 dní.

Príklad 17

5 g chinmixu sa rozpustí v 150 ml zmesi xylén-chloroform 1:1. Pridá sa 100 g fosalonu. Roztok sa rozprašuje na 400 g Wessalonu S fluidizáciou uvedenou v príklade 1 s nasledujúcim odstránením xylénu a chloroformu sušením. Suchá prášková zmes sa doplní v laboratórnom homogenizátore 250 g neuburgskej kriedy, 70 g lignisulfonátu sodného a 25 g Atloxu 4995 /etoxylovaný alkyléter/ a homogénna prášková zmes sa melie vo vzdušnom mlyne na častice menšie než 10 µm. Tekutosť získaného produktu je podľa CIPAC 95 %. Doba zvlhčenia je 7 sekúnd.

Príklad 18

5 g chinmixu a 50 g fosalonu sa rozpustí v 75 ml zmesi xylén-chloroform podľa príkladu 5. Po úplnom rozpustení sa roztok aplikuje na nosič Wessalon S vo fluidizačnom zariadení a suší sa. Suchá prášková zmes sa doplní v laboratórnom homogenizátore 390 g neuburgskej kriedy, 60 g ligninsulfonátu sodného a 20 g Atlosu 4995. Po úplnej homogenizácii sa prášková zmes melie vo vzdušnom mlyne. Tekutosť podľa CIPAC je 95 %. Doba zvlhčenia je 15 sekúnd.

Príklad 19

V 100 ml zmesi xylénu a chloroformu podľa príkladu 5 sa rozpustí 5 g chinmixu, 100 g piperonylbutoxidu, 50 g fosalonu. Vyššie uvedený roztok sa aplikuje na 450 g

Wessalonu S fluidizačným spôsobom podľa príkladu 1 a rozpúšťadlo sa odstráni sušením. Suchá zmes sa doplní 190 g neuburgskej kriedy, 75 g sodnej soli lignisulfonátu a 30 g Atloxu 4783 /etoxylovaný alkyléter/ v laboratórnom práškovom homogenizátore. Homogénna prášková zmes sa melie vo vzduchovom mlyne. Tekutosť podľa CIPAC je 86 %. Doba zvlhčenia je 18 sekúnd.

Príklad 20

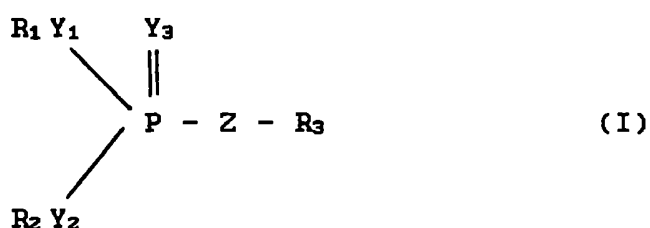
V 100 ml zmesi chinmixu a chloroformu podľa príkladu 5 sa rozpustí 5 g chinmixu, 50 g piperonylbutoxidu, 50 g fosalonu. Vyššie uvedený roztok sa aplikuje na 400 g Wessalonu S fluidizačným postupom podľa príkladu 1 a rozpúšťadlo sa odstráni sušením. Suchá zmes sa doplní 305 g neuburgskej kriedy, 65 g ligninsulfonátu sodného a 25 g Atloxu 4873 /etoxylovaný alkyéter/ v laboratórnom práškovom homogenizátore. Homogénne prášková zmes sa melie vo vzduchovom mlyne. Takto získaný produkt má tekutosť podľa CIPAC 89 %. Doba zvlhčenia je 19 sekúnd.

Priemyselná využiteľnosť

Pesticídnymi prostriedkami podľa vynálezu je možné dosiahnuť významnú synergickú interakciu za redukcie dávky vzhľadom na celkovú použitú účinnú zložku. Preferovanými oblasťami aplikácie týchto prostriedkov je najmä oblasť poľnohospodárstva a veterinárstva.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Viaczložkový pesticídny prostriedok proti artropódom^a obsahujúci ako účinnú zložku pyrethroidy, fosfátové estery, prípadne piperonylbutoxid a prísady, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako pyrethroidovú zložku obsahuje 0,1 až 40 % hmotn. cypermetrinu vzhľadom na celkovú hmotnosť, ktorý obsahuje z ôsmich možných izomérov 40 až 100 % hmotn. 1RcisS a/alebo 1RtransS stereoizoméru a ako druhú zložku najmenej jednu zlúčeninu fosforu všeobecného vzorca I



kde

Y_2, Y_3 znamená kyslík, síru

Y_1 znamená kyslík, síru, dusík

Z znamená kyslík, síru, dusík, uhlík

R_1, R_2 znamená $CH_3, CH_2-CH_3, CH_2-CH_2-CH_3$

R_3 znamená nasýtený, nenасыtený, s priamym alebo rozvetveným reťazcom, cyklický, substituovaný alkyl, aryl, kondenzovaný aryl alebo heterocyklus

pri pomere 1:1 až 1:99 vzhľadom na množstvo cypermetrinu.

2. Viaczložkový pesticídny prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako cypermetrinovú účinnú zložku obsahuje enantiomérne páry 1RcisS + 1ScisR : 1RtransS + 1StransR^{ak} v pomere 55:45 až 25:75.

3. Viaczložkový pesticídny prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako účinnú zložku obsahuje enantiomérenný pár 1RtransS a 1StransR.

4. Viaczložkový pesticídny prostriedok podľa nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako zlúčeninu fosforu obsahuje heptenofos.

5. Viaczložkový pesticídny prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako zlúčeninu fosforu obsahuje diazinon a/alebo triazofos.

6. Viaczložkový pesticídny prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ako zlúčeninu fosforu obsahuje najmenej jednu zlúčeninu vybratú zo súboru, ktorý tvorí quinalfos, metidation a fosalon.

7. Viaczložkový pesticídny prostriedok podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje 5 až 50 % hmotn. quinalfosu, diazinonu a/alebo fosalonu a 0 ^{do} až 10 % hmotn. piperonylbutoxidu.