

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 159802 B

(21) Patentansøgning nr.: 3283/83

(22) Indleveringsdag: 15 jul 1983

(24) Løbedag: 07 feb 1978

(41) Alm. tilgængelig: 15 jul 1983

(44) Fremlagt: 10 dec 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 0563/78

(30) Prioritet: 09 feb 1977 GB 5335/77

(51) Int.Cl.⁵ A 01 N 53/00
// (A 01 N 53/00,
A 01 N 37:52)

(71) Ansøger: *Shell Internationale Research Maatschappij B.V.; Carel van Bylandtlaan 30; Haag, NL

(72) Opfinder: John Clifford *Felton; GB, John Stewart *Badmin; GB, Roland Stephen *Twydell; GB

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Acaricidit præparat

(56) Fremdragne publikationer

DK 159802 B

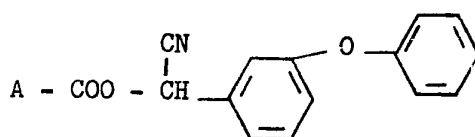
Den foreliggende opfindelse angår et acaricidpræparat, især et præparat, som indeholder en repræsentant for de såkaldte syntetiske pyrethroider og et formamidin.

Det har vist sig, at et sådant præparat har synergistisk virkning, hvad angår acaride skadelige organismer, dvs., at aktiviteten af kombinationen af de to pesticider bliver en mere end additiv pesticid virkning.

Den foreliggende opfindelse angår et acaricidpræparat, som indeholder:

10 a) N,N-dimethyl-N'-(2-methyl-4-chlorphenyl)formamidin (i det følgende benævnt "chlorphenamidin"), og

b) et pyrethroidinsecticid med den almene formel



15 hvor A er 2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl, 2-(2,2-dibromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl eller α -isopropyl-4-chlorbenzyl.

Forbindelsen med den almene formel I kan være til stede i en hvilken som helst af sine optiske isomere, cis-transisomere og andre slags geometriske isomere. Der kan ligeledes være racemater og blandinger af isomere af én eller flere forbindelser med den almene formel I til stede.

De mest foretrukne pyrethroider til anvendelse i de acaricide præparater ifølge den foreliggende opfindelse er de forbindelser, der er betegnet forbindelserne X og Y i eksemplerne.

25 Blandingen af chlorphenamidin og pyrethroidinsecticidet giver ikke blot et pesticid med et væsentligt bredere virkningsspektrum, men

giver også en overraskende synergistisk virkning, især hvad angår acarider, fx *Tetranychus urticae*.

Vægtforholdet mellem pyrethroidinsecticidet og methomyl eller chlorphenamidin kan være i området 5:1-1:50, fortrinsvis i området
5 1:1-1:25.

De aktive bestanddele i præparatet ifølge den foreliggende opfindelse udgør normalt 1-50 vægtprocent af præparatet; den resterende del af præparatet udgøres af en bærer eller et overfladeaktivt middel eller begge dele. Der kan således i det pesticide præparat ifølge den
10 foreliggende opfindelse også anvendes en bærer, et overfladeaktivt middel eller både en bærer og et overfladeaktivt middel til at lette påførslen af præparatet på den skadelige organisme eller dens tilholdssted med de ønskede doseringsniveauer.

Udtrykket "bærer" betegner her et fast eller flydende materiale, som
15 kan være uorganisk eller organisk og af syntetisk eller naturlig oprindelse.

Typiske faste bærere er fx naturlige eller syntetiske lerarter og silicater, fx naturlige silicajordarter såsom diatoméjord og aluminumsilicater, fx kaolinit, montmorillonit og glimmer. Typiske
20 flydende bærere er ketoner, fx methylcyclohexanon, aromatiske carbonhydrider, fx methylnaphthalener, jordoliefraktioner såsom, fx, jordoliexylener og lette mineralolier, og chlorerede carbonhydrider, fx carbontetrachlorid. Blandinger af væsker er ofte hensigtsmæssige.

Der kan indeholdes ét eller flere overfladeaktive midler og/eller
25 klæbemidler i formuleringen. Det overfladeaktive middel kan være et emulgeringsmiddel eller et dispergeringsmiddel eller et befugtningsmiddel; det kan være ikke-ionisk eller ionisk. Der kan anvendes et hvilket som helst af de overfladeaktive midler, som sædvanligvis anvendes ved formulering af herbicider eller insecticider. Eksempler
30 på egnede overfladeaktive midler er natrium- eller calciumsaltene af polyacrylsyrer og ligninsulfonsyrer; kondensationsprodukterne af fedtsyrer eller aliphatiske aminer eller amider med mindst 12 carbonatomer i molekylet med ethylenoxid og/eller propylenoxid; fedtsy-

reestere af glycerol, sorbitan, saccharose eller pentaerythritol, og kondensater af disse med ethylenoxid og/eller propylenoxid, kondensationsprodukter af fedtalkoholer eller alkylphenoler, fx p-octylphenol eller p-octylcresol, med ethylenoxid og/eller propylenoxid, sulfater eller sulfonater af disse kondensationsprodukter, alkali- eller jordalkalimetalsalte, fortrinsvis natriumsalte, af svovlsyre- eller sulfonsyreestere med mindst 10 carbonatomer i molekylet, fx natriumlaurylsulfat, natriumsek.alkylsulfater, natriumsalte, af sulfoneret ricinusolie og natriumalkylarylsulfonater såsom natriumdodecylbenzensulfonat; og polymere af ethylenoxid og copolymere af ethylenoxid og propylenoxid.

Den foreliggende opfindelse angår også vandige dispersioner og emulsioner, fx præparater fremstillet ved fortynding af et befugteligt pulver eller et koncentrat ifølge den foreliggende opfindelse med vand. Disse emulsioner kan være af vand-i-olie eller af olie-i-vand-typen, og de kan have en tyk "mayonnaise"-agtig konsistens.

Den foreliggende opfindelse angår også en fremgangsmåde til at bekæmpe skadelige organismer, hvilken fremgangsmåde omfatter påføring til den skadelige organisme eller dens levested af en pesticid effektiv mængde af præparatet ifølge den foreliggende opfindelse.

Den foreliggende opfindelse belyses nærmere ved følgende eksempler, hvori den forenede virkning af to pesticider analyseres ifølge metoden efter Yun-Pei Sun og E.R. Johnson, *Journal of Economic Entomology*, 1960, bind 53, nr. 5, side 887-892.

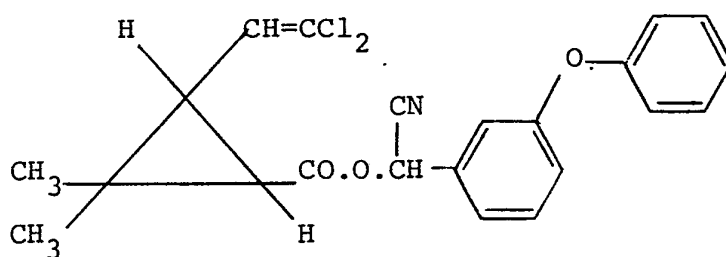
Den forenede virkning af to pesticider analyseres således ved at bestemme de faktiske toxicitetsindekser af komponenterne og af blandingerne af forbindelserne under anvendelse af dosis-mortalitetskurver. Blandingens teoretiske toxicitet er lig med summen af toxicitetsindekserne beregnet ud fra procentdelen af hver komponent multipliceret med dens toxicitetsindeks. Den forenede toxicitet eller blandingens co-toxicitetskoefficient er derfor lig med

$$\frac{\text{blandingens faktiske toxicitetsindeks}}{\text{blandingens teoretiske toxicitetsindeks}} \times 100$$

En blandingskoefficient nær 100 indicerer sandsynlighed for en lignende virkning af de to pesticider; uafhængig virkning giver sædvanligvis en koefficient på mindre end 100, mens en koefficient signifikant større end 100 stærkt indicerer synergisme.

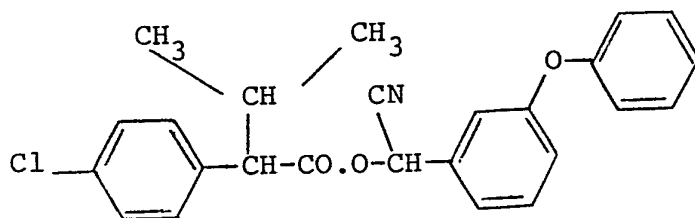
- 5 De testede forbindelser i eksemplerne er de nedenfor viste.

Forbindelse X.



Forbindelse Y.

10



EKSEMPEL

Virkning af pyrethroid/chlorphenamidinblanding mod *Tetranychus urticae*.

- 15 Den acaricide virkning af forbindelserne X og Y og blandinger deraf med chlorphenamidin bestemmes på følgende måde.

Forbindelserne og blandingerne formuleres som opløsninger eller suspensioner i vand indeholdende 20 vægtprocent acetone og 0,05 vægtprocent Triton X-100 som befugtningsmiddel. Formuleringen indeholder 0,4 vægtprocent af den forbindelse eller blanding, der skal testes, og fortyndes for at fremstille formuleringer med forskellige koncentrationer. Bladplader skåret fra franske bønneplanter sprøjtes med formuleringerne og lades tørre i 1/2-1 time. Hver bladplade podes med 10 *Tetranychus urticae*, og mortalitetstællinger foretages 24 timer efter podningen. Ud fra disse resultater kan LD₅₀-værdierne (den letale dosis i mikrogram aktivt materiale, der skal til for at dræbe 50% af midpopulationen) beregnes.

Toxicitetsindeks for forbindelser og blandinger beregnes ved hjælp af følgende formel:

$$\text{Toxicitetsindeks} = \frac{\text{LD}_{50} \text{ af standardinsecticid (parathion)}}{\text{LD}_{50} \text{ af forbindelse eller blanding}}$$

Co-toxicitetskoefficienten beregnes derpå på den ovenfor beskrevne måde. Resultaterne er anført i nedenstående tabel.

TABEL

Virkning af pyrethroidblandinger mod *Tetranychus urticae*

	Behandling	LD50		Co-toxicitetskoefficient	
		Forsøg nr.		Forsøg nr.	
5		1	2	1	2
	Chlorphenamidin	0,42	0,23	-	-
	Forbindelse Y	0,25	0,17		
10	Forbindelse X	0,28	0,17		
	Parathion	0,0070	0,0058		
	Chlorphenamidin + forbindelse Y (2:1)	0,17	0,075	204	277
15	Chlorphenamidin + forbindelse X (2:1)	0,15	0,075	243	277

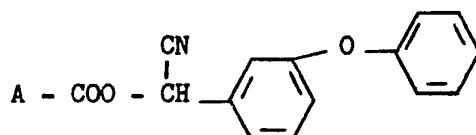
20 Det fremgår af tabellen, at co-toxicitetskoefficienten er langt over 100 for blandinger ifølge opfindelsen, hvilket klart viser den synergistiske virkning, som frembringes af disse blandinger mod *Tetranychus urticae*.

PATENTKRAV

1. Acaricidt præparat,
25 k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder

a) N,N-dimethyl-N'-(2-methyl-4-chlorphenyl)formamidin (herefter benævnt "chlorphenamidin") og

b) et pyrethroidinsecticid med den almene formel



hvor A er 2-(2,2-dichlorovinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl, 2-(2,2-di-
5 bromvinyl)-3,3-dimethylcyclopropyl eller α -isopropyl-4-chlorbenzyl.

2. Præparat ifølge krav 1,

k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem pyrethroidinsec-
ticitet og chlorphenamidin er i området fra 5:1 til 1:50.

3. Præparat ifølge krav 1 eller 2,

10 k e n d e t e g n e t ved, at de aktive bestanddele af præparatet
udgør 1-50 vægtprocent af præparatet, og resten er en bærer eller et
overfladeaktivt middel eller både en bærer og et overfladeaktivt
middel.