

2
Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej
1
LSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57535

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 I, 9/02

Zgłoszono: 16. VII. 1966 (P 115 652)

Pierwszeństwo: _____

MKP A 01 n

9/02

Opublikowano: 25. VI. 1969

UKD 632.951.2 : 547

Współtwórcy wynalazku: Aniela Choinka, Stefan Mosiński, Jacek Szymaszkiewicz

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania preparatu o wzmożonej aktywności grzybobójczej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania preparatu o wzmożonej aktywności grzybobójczej zawierającego mieszaninę soli cynkowej kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego z dwusiarczkiem thiramu, nośnik oraz środki powierzchniowo czynne.

Wśród substancji grzybobójczych, stosowanych w chemicznej ochronie roślin, poważną rolę spełniają sole pochodnych kwasu karbaminowego. Szczególne znaczenie wśród nich posiadają sole żelazowe i cynkowe kwasu metyldwutiokarbaminowego oraz sole manganawe i cynkowe kwasu etyleno-bis-dwutiokarbaminowego (EDTK).

Preparaty handlowe wymienionych soli produkowane są głównie w postaci proszków zwilżanych służących do sporządzania zawiesin wodnych. Preparaty te mogą być stosowane do zwalczania zarazy ziemniaczanej (*Phytophthora infestans*), suchej plamistości (*Alternaria solani*), parcha jabłoniowego i gruszkowego (*Venturia inaequalis* i *Venturia pirina*), grzybów tytoniu (*Peronospora tabacina*) jak również grzybów pasożytniczych warzyw z grupy *Fusarium*, *Phythium* i *Rhizoctonia*.

Badania dotyczące mechanizmu biologicznego działania soli pochodnych kwasu karbaminowego wykazały, że czynnikiem grzybobójczym są produkty rozkładu tych związków. Wobec tego aktywność preparatów, zawierających wyżej wymienione sole, zależy od szybkości rozkładu tych soli.

Stwierdzono, że preparaty oparte o wspomnia-

2

ne sole, ulegające łatwo rozkładowi chemicznemu, wykazują wysoką aktywność inicjalną. Ich działanie biologiczne wprawdzie początkowo jest wysokie, lecz znacznie maleje w czasie, wskutek szybkiego obniżania się zawartości substancji czynnej w preparacie. Szybki rozkład soli, zachodzący na liściach roślin, stwarza zatem konieczność dokonywania częstych zabiegów ochronnych, w celu zabezpieczenia rośliny przed rozwojem chorób grzybowych. Ujemną cechą tych preparatów jest również to, że zawarta w nich substancja aktywna ulega rozkładowi już w czasie produkcji preparatu jak również w okresie jego składowania.

Znane są sposoby omijania tych niepożądanych własności poprzez wytwarzanie preparatów zawierających sole pochodnych kwasu karbaminowego stabilizowane w procesie ich syntezy. Preparaty takie charakteryzują się przedłużonym działaniem biologicznym lecz znacznie niższą aktywnością inicjalną. Dla właściwej ochrony roślin tymi preparatami konieczne jest stosowanie ich w znacznych stężeniach.

Znane są ogólnie sposoby otrzymywania skutecznych preparatów polegające na mieszaniu substancji czynnych o różnej aktywności inicjalnej, przedłużonej lub też o różnym zakresie ich biologicznego działania. W wyniku takiego łączenia w odpowiednich proporcjach, dwu lub więcej substancji czynnych uzyskuje się preparat

o regulowanej efektywności biologicznej. Uzyskany w ten sposób preparat będzie jednak tylko wtedy skuteczny o ile substancje czynne zmieszane są w dostatecznej proporcji oraz nie wykażują pomiędzy sobą działania antagonistycznego.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać preparat o wzmożonej aktywności biologicznej zarówno inicjalnej jak i przedłużonej, a zarazem nie ulegający rozkładowi w czasie składowania.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że stabilizowana sól cynkowa kwasu EDTK wykazuje działanie synergetyczne z niewielką ilością dwusiarczku thiramu.

Sposób według wynalazku polega na zmieszaniu 40—79% wagowych soli cynkowej kwasu EDTK, 1—10% wagowych dwusiarczku thiramu, 15—45% wagowych obojętnego nośnika oraz 5% wagowych środków powierzchniowo czynnych zwilżających i dyspergujących, a następnie ich łącznym zmieleniu.

Najbardziej korzystne właściwości fizykochemiczne i biologiczne wykazuje preparat zawierający 80% wagowych substancji aktywnej w tym 70% wagowych soli cynkowej kwasu EDTK oraz 10% wagowych dwusiarczku thiramu.

Przykład. W gniotowniku obiegowym miesza się, a następnie miele w młynie palcowym sypką mieszaninę o następującym składzie procentowym:

70% technicznej soli cynkowej kwasu EDTK (85-procentowej),

10% technicznego dwusiarczku thiramu (98-procentowego),

4,5% Klutanu (soli wapniowych kwasów lignino-sulfonowych 100-procentowych),

15% ziemi krzemionkowej,

0,5% Nekali S (100-procentowej).

Tak otrzymany produkt wykazuje wysoką trwałość chemiczną zawartej w nim substancji czynnej oraz 2—3-krotnie wyższą aktywność biologiczną w porównaniu do preparatu nie zawierającego dwusiarczku thiramu.

Właściwości fizykochemiczne otrzymanego preparatu są następujące. Trwałość zawiesiny wodnej oznaczona według normy WHO po 30 min. wynosi 80%. Czas zwilżania proszku wynosi 30 sek. Rozdział wielkości cząstek preparatu (I) sporządzonego w sposób podany powyżej, oraz preparatu (II) nie zawierającego dwusiarczku thiramu przedstawia tablica 1. Sumaryczna ilość substancji czynnych w preparatach I i II wynosiła $69 \pm 1\%$.

Aktywność biologiczną preparatów I i II badano in vitro metodą kropelkową na grzybie *Alternaria tenuis* oraz na uciętych liściach pomidorów zażonych grzybem *Phytophthora infestans*. W doświadczeniach oceniano działanie inicjalne preparatu (odczyt skuteczności po jednym dniu od naniesienia preparatu na obiekt i jednym dniu inkubacji zarodników) oraz przedłużone (odczyt po 4, 7 i 14 dniach od naniesienia preparatu i jednym dniu inkubacji).

W badaniach in vitro przygotowywano preparaty w 5 stężeniach i nanoszono je na 3 serie obiektów (szkiełka). W badaniach na obciętych liściach stosowano zawiesiny zawierające 0,4% składnika aktywnego. Średnie wyniki z 3 doświadczeń przedstawiają tablice 2 i 3.

Tablica 2

Skuteczność preparatów I i II w testach laboratoryjnych na grzybie *Alternaria tenuis* Nees.

Nazwa preparatu	Średnia skuteczność z 5 stężeń obliczona w terminach (w dniach) od naniesienia preparatu.		
	1	4	7
preparat I	74,0	73,7	65,9
preparat II	30,2	23,8	20,1
preparat I (po rocznym składowaniu)	64,8	—	—
preparat II (po rocznym składowaniu)	29,5	—	—

Z zestawienia zbiorczego w tablicy 2 wynika, że zarówno aktywność inicjalna jak i przedłużona preparatu I jest znacznie wyższa od aktywności preparatu II oraz, że po rocznym składowaniu preparat I zachowuje swoje wysokie działanie biologiczne.

Przy ocenie stopnia porażenia liści stosowano skalę 5-stopniową, w której stopniem 5 określa się liście całkowicie porażone grzybem.

Z danych w tablicy 3 wynika, że znacznie bardziej skutecznie działa preparat I. Uzyskane wyniki pokrywają się z wynikami uzyskanymi in vitro.

Tablica 1

Rozdział wielkości cząstek preparatów

Wielkość cząstek		do 4	4 — 8	8 — 15	15 — 30	Powyżej 30
w	h					
Ilość cząstek w %	preparat I	44	30	16	7	3
	preparat II	46	30	18	7	3

Tablica 3

Skuteczność preparatów I i II w testach szklarniowych na uciętych liściach pomidorów zakażonych *Phytophthora infestans* De By.

Nazwa preparatu	Średni stopień porażenia liści zakażonych w terminach (w dniach) po oprysku zawiesiną		
	1	7	14
preparat I	0,5	1,25	2,0
preparat II	3,5	4,0	3,25
próba kontrolna	4,5	5,0	4,75

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania preparatu o wzmożonej aktywności grzybobójczej zawierającego sól pochodnej kwasu karbaminowego, **znamienny tym**,
 5 że 40—79% wagowych soli cynkowej kwasu etyleno-bis-dwutiókarbaminowego, 1—10% wagowych dwusiarczku thiramu, 15—45% wagowych obojętnego nośnika i 5% wagowych środków **zwilżających** i dyspergujących miesza się a następnie
 10 miele.