



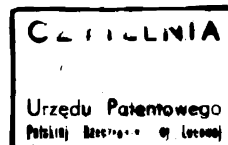
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 06 06 (P. 258862)

Pierwszeństwo: 82 06 08 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 84 09 10

Opis patentowy opublikowano: 88 04 25



Int. Cl.⁴ A01N 43/653
A01N 43/38

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Ciba — Geigy AG, Bazylea (Szwajcaria)

Synergiczny środek do zwalczania chorób roślin

1

Przedmiotem wynalazku jest synergiczny środek do zwalczania chorób roślin, zawierający odpowiednie nośniki i/lub dyspergatory i rozcieńczalniki oraz składnik czynny, zwłaszcza przeznaczony do zapobiegania porażeniom roślin uprawnych przez grzyby fitopatogenne lub przez inne skojarzone, zwłaszcza fizjologiczne choroby roślin.

Stwierdzono, że mieszaniny substancji czynnych stanowiące składnik czynny środka według wynalazku obok szerokiego zakresu działania wykazują działanie synergiczne, bardzo korzystnie i wyraźnie przewyższające sumaryczne działanie grzybobójcze poszczególnych składników tych mieszanin.

Środek według wynalazku zawiera jako składnik czynny mieszaninę substancji czynnych, składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 2 (o nazwie handlowej CAPTAN), albo ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 3 (o nazwie handlowej FOLPET), albo ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 4 (o nazwie handlowej CAPTAFOL).

Mieszaniny substancji czynnych środka według wynalazku obejmują zatem układy dwuskładnikowe. Podobnie jak omówione mieszaniny związku o wzorze 1 ze związkami o wzorze 2, 3 lub 4 działają też mieszaniny związku o wzorze 1 z innymi chlorowcoalkanosulfenylamidami z tego rodzaju substancji czynnych.

Środkami według wynalazku są zatem środki, które jako składnik czynny zawierają następujące

2

mieszaniny substancji czynnych a) - c): a) mieszanina substancji czynnej o wzorze 1 z substancją czynną o wzorze 2, b) mieszanina substancji czynnej o wzorze 1 z substancją czynną o wzorze 3, albo c) mieszanina substancji czynnej o wzorze 1 z substancją czynną o wzorze 4.

Spośród mieszanin a) - c) szczególnie korzystną pod względem swej silnej czynności przeciwko szkodliwym grzybom i przeciwko fizjologicznym chorobom roślin jest mieszanina a). Związki o wzorach 1, 2, 3 i 4, 5 i 6, stanowiące składowe substancje czynne środka według wynalazku, są indywidualne, znane jako grzybobójcze substancje dla ochrony roślin np. z publikacji, zestawionych w podanej niżej tabeli 1.

Tabela 1

Związek o wzorze	Publikacja
1	Ogłoszeniowy opis RFN DE-OS nr 2 735 872
2	Opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki US-PS nr nr 2 553 770, 2 553 771, i 2 553 776
3	Opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 553 770, 3 553 771 i 2 553 776
4	W.D. Thomas i współpracownicy, PHYTOPATHOLOGY, 1962, 52 754

Preparaty złożone, składające się z substancji o różnorodnej budowie chemicznej, które służą uzyskaniu synergicznego wzmocnienia działania przy zwalczaniu grzybów szkodliwych dla roślin, zdobywają coraz większe znaczenie w obliczu z tym związanej możliwości pojawienia się coraz częściej występującej odporności tych pasożytów na pojedyncze substancje czynne. Po pierwsze bowiem można wymuszać rozszerzaniem się odporności podwyższanie dawki skutecznej grzybobójczy zahamować, a nawet uniknąć go lub obniżyć dawkę, co daje zarówno korzyści ekonomiczne jak i znaczne korzyści ekologiczne wskutek zmniejszenia stopnia zagrożenia środowiska, i po drugie preparaty złożone wykazują m. in. dalsze zalety w porównaniu z preparatami zawierającymi pojedynczą substancję czynną.

I tak złożone preparaty mogą np. dzięki rozszerzeniu zakresu działania albo dzięki uzupełniającym się zakresom działania poszczególnych składników oferować specjalne zalety aplikacyjne, które wyrażają się np. w tym, że ważne gatunki szkodliwych dla roślin grzybów i skojarzone z nimi choroby, mające zwyczaj wspólnego występowania, można skutecznie stłumić i usunąć w tylko jednym zabiegu roboczym przy małych ilościach dawek. Nadto w porównaniu z preparatami zawierającymi pojedynczą substancję czynną preparaty złożone są korzystniejsze w tych przypadkach, w których nieodzowne są wysokie dawki pojedynczych substancji czynnych, np. w przypadku silnego porażenia lub silnego parcia porażennego.

Przez zmniejszone stężenie pojedynczego składnika w gotowej do użytku mieszance i przez z tego wynikającą redukcję niepożądanych skutków ubocznych, zwłaszcza skutków fitotoksycznych, daje się użytkownikowi do dyspozycji przekrojony na miarę praktyczną preparat złożony, który może użytkownik nawet w utrudnionych, warunkach podwyższonego parcia porażennego stosować bezproblemowo, bez czasochłonnego wypróbowywania i skutecznie przeciwko pasożytniczym gatunkom grzybów i innym równolegle występującym chorobom roślin, przy czym użytkownik nie musi obawiać się uszczuplenia rozwoju swych roślin uprawnych.

Szkodliwym grzybem, którego bardzo boją się sadownicy, jest np. parch (*Venturia* spp.), który w ważnych ziarnkowych uprawach sadowniczych, takich jak plantacje jabłoni i grusz, corocznie powoduje wysokie ubytki w zbiorach i na całym świecie jest dla tych upraw sadowniczych uważany za jeden z najważniejszych czynników szkodliwych. Stąd też dalsze udoskonalenie zwalczania parcha jest ważnym celem badawczym.

Dotychczas próbowano problem ten opanować za pomocą tradycyjnych, pozostałościowo działających, kontaktowych substancji grzybobójczych. Okazało się jednak, że zwłaszcza w przypadku silnego nacisku porażenie, np. w okresie częstych opadów lub przy wilgotnej i cieplej pogodzie, stosowanie tych konwencjonalnych, kontaktowych substancji grzybobójczych nie prowadzi do zdecydowanego sukcesu, w szczególności zaś w tego rodzaju stanach pogodowych uprawy sadownicze są porażone dalszymi pasożytniczymi i niepasożytniczymi choroba-

mi roślin, takimi jak mączniak, rdza, choroba przechowalnicza, fizjologiczne choroby roślin, np. czerwienienie przetchlinkowe skórki, plamistość skórki jabłek Jonathan'a w przechowalni, które to choroby uszkadzają rośliny dodatkowo i tylko w niedostatecznej mierze są tłumione tradycyjnymi środkami przeciwparchowymi.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że układowo działająca substancja grzybobójcza o wzorze 1, która wykazuje silne działanie przeciwko gatunkom parcha, mączniaka i rdzy, a słabe przeciwko innym chorobom roślin, doznaje wskutek zmieszania z powyższymi, pozostałościowo działającymi, kontaktowymi substancjami czynnymi o wzorach 2, 3 lub 4 nie tylko nieprzewidywanego zwiększenia aktywności przeciwko grzybom parchowym, wyraźnie przewyższającego sumę przeciwparchowych działań poszczególnych składników (efekt synergiczny), lecz także prowadzi ponadto do rozszerzenia zakresu działania, przy czym niespodziewanie podczas zmniejszania dawkowania w szerokim zakresie stężeń pozostaje utrzymany zarówno całkowity stopień czynności, jak i niespodziewanie zwalczane są dodatkowo dalsze choroby roślin, zwłaszcza choroby o charakterze fizjologicznym, co jest równoznaczne z polepszeniem jakości zbioru.

Stosując mieszaniny substancji czynnych środka według wynalazku osiąga się dzięki szerokiemu zakresowi działania pewniejszą i uproszczoną ochronę ważnych roślin uprawnych, takich jak omówione uprawy sadownicze, zaś przez podwyższony stopień i zakres działania wyraźnie polepsza się jakość zbioru. Przez zmniejszenie aplikowanej ilości substancji czynnej w mieszaninie o rząd wielkości 30–60% w porównaniu z aplikowaniem pojedynczych substancji, osiąga się szczególnie drastyczne obniżenie zagrożenia środowiska.

Mieszaniny substancji czynnych środka według wynalazku wykazują w praktycznym zastosowaniu bardzo korzystny, szeroki zakres grzybobójczy, którym są objęte najważniejsze grzyby szkodliwe i dalsze, często równolegle występujące inne choroby roślin, zwłaszcza fizjologiczne choroby roślin, takie jak czerwienienie przetchlinkowe lub plamistość Jonathan'a. Wykazują one bardzo korzystne działania kuracyjne, układowe, a zwłaszcza prewencyjne i nadają się do ochrony licznych roślin uprawnych. Za pomocą mieszanin substancji czynnych środka według wynalazku można na roślinach lub na ich częściach (owoce, kwiaty, ulistnienie, łodygi, kłoby, korzenie), w różnych uprawach roślin użytkowych tłumić lub niszczyć tam występujące grzyby, przy czym nawet później przyrastające części roślin są nieatakowane przez takie grzyby szkodliwe.

Te mieszaniny są skuteczne przeciwko fitopatogennym grzybom, należącym do następujących grup: Fungi imperfecti (np. *Helminthosporium*, *Septoria*, *Gercospora* i *Alternaria*); Basidiomycetes (np. rodzaje *Hemileia*, *Rhizocotonia*, *Puccinia*); zwłaszcza przeciwko grupie Ascomycetes (Np. *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilini* *Uncinula*), w szczególności gatunku *Ventura* *Spezies*. Nadto zwiększa się układowe działanie nowego środka. Można mieszaniny te stosować nadto jako zaprawy do trak-

bowania materiału siewnego (owoce, kłoby, ziarna) i sadzonek roślin w celu ochrony przed porażeniem grzybami oraz przeciwko fitopatogennym grzybom, występującym w glebie.

Mieszanki w ochronie roślin stosuje się do zwalczania grzybów fitopatogennych lub do prewencyjnego zapobiegania porażeniom roślin, zwłaszcza roślin uprawnych, korzystnie upraw sadowniczych, przez choroby.

Sposób wytwarzania tego środka agrochemicznego polega na tym, że substancje czynne o wzorze 1 oraz substancję czynną o wzorze 2, 3 lub 4 starannie miesza się aż do ujednoludnienia z jedną lub więcej substancjami nośnikowymi lub rozcieńczalnikami. Sposób traktowania roślin polega zaś na tym, że na rośliny lub na ich siedlisko aplikuje się nowy środek.

Jako docelowe uprawy dla stosowania środka według wynalazku służą np. następujące gatunki roślin: zboża, takie jak pszenica, jęczmień, żyto, owies, ryż, sorgo i pokrewne; buraki, takie jak burak cukrowy i pastewny; drzewa, pestkowe, krzewy jagodowe i zwłaszcza drzewa ziarnkowe, takie jak śliwy, brzoskwinie, migdałowce, wiśnie, truskawki, maliny, agrest, agresto-porzeczka czarna, jeżyny, a przede wszystkim jabłonie i grusze; rośliny strączkowe, takie jak fasola, soczewica, groch i soja; uprawy oleiste, takie jak rzepak, gorczyca, mak siewny, oliwki, słoneczniki, palmy kokosowe, rącznik, krzewy kakaowe i orzechy ziemne; dyniowate, takie jak dynia, ogórki i melony; uprawy włókniste, takie jak bawełna, len, konopie i juta; owoce cytrusowe, takie jak pomarańcze, cytryny, grapefruity i mandarynki; gatunki warzyw, takie jak szpinak, sałata głowiasta, szparagi, kapusty, marchew jadalna, cebula, pomidory, ziemniaki i papryka; uprawy korzenne, takie jak smaczliwka właściwa, cynamonowiec cejloński i cynamonowiec kamforowy; albo takie rośliny, jak kukurydza, tytoń, orzechy, kawa, trzcina cukrowa, herbata, winorośl, chmiel, banany, drzewa kauczukodajne oraz rośliny ozdobne (Compositen).

Środek wg wynalazku zwykle stosuje się w postaci zdalnych do aplikowania preparatów, a można go wraz z dalszymi substancjami czynnymi lub wspomagającymi traktowanie aplikować równocześnie ze sobą kolejno na poddawane traktowaniu powierzchnie lub rośliny. Tymi dalszymi substancjami czynnymi mogą być zarówno nawozy sztuczne, mikronawozy lub inne preparaty wywierające np. wpływ na wzrost roślin. Mogą to być również selektywne środki chwastobójcze, środki owadobójcze, dalsze środki grzybobójcze, środki bakteriobójcze, nicieniobójcze, mięczakobójcze lub mieszanki kilku tych środków, razem z ewentualnymi dalszymi w technice sporządzania preparatów znanymi nośnikami, środkami powierzchniowo czynnymi lub innymi dodatkami sprzyjającymi aplikowaniu preparatów.

Odpowiednie nośniki i dodatki mogą być substancjami stałymi lub ciekłymi i odpowiadają w technice preparatywnej do tego celu przewidzianym substancjom, takim jak naturalne lub regenerowane substancje mineralne, rozpuszczalniki, dyspersatory, zwilzacze, środki polepszające przy-

czepność, zagęszczacze, lepiuszcza lub nawozy sztuczne.

Korzystnym sposobem przeprowadzania środka według wynalazku, zawierającego mieszaninę składników czynnych, jest nanoszenie na ulistnienie (aplikowanie na liściach). Ilość aplikacji nastawia się przy tym według parcia porażennego spowodowanego odpowiednim czynnikiem chorobotwórczym (rodzajem grzyba). Złożone preparaty mogą przedstawiać się do rośliny poprzez glebę układem korzeniowym (działanie układowe), nasycając siedlisko roślin ciekłym preparatem lub wprowadzając te substancje w postaci stałej do gleby, np. w postaci granulatu (aplikowanie do gleby). Mieszaninę substancji czynnych środka według wynalazku można też nanosić na ziarna nasion (powlekanie), np. albo nasycając ziarna ciekłym preparatem substancji czynnej, albo przesypując je z warstwą stałego preparatu. Nadto w szczególnych przypadkach możliwe są dalsze rodzaje aplikowania, takie jak celowe traktowanie łodyg roślin i pączków.

Zmieszane substancje czynne środka według wynalazku stosuje się razem ze znanymi w technice preparatywnej środkami pomocniczymi i wówczas w znany sposób przetwarza się te związki np. do postaci koncentratów emulsyjnych, past do malowania, roztworów gotowych do bezpośredniego opryskiwania lub roztworów rozcieńczalnych, emulsji rozcieńczonych, proszków zwilżalnych, proszków rozpuszczalnych, środków do opylania lub do postaci granulatów na drodze kapsułkowania w np. substancjach polimerycznych. Sposoby stosowania, takie jak opryskiwanie mgławicowe, rozpylanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, malowanie lub polewanie, dobiera się odpowiednio, tak jak i rodzaj środka w zależności od zamierzonego przeznaczenia i od podanych warunków.

Dla mieszanin substancji czynnych środka według wynalazku jako miarodajny stosunek wagowych związku o wzorze 1 do związku o wzorze 2, 3 lub 4 obowiązuje zakres od 1:3 do 1:100. Dla rozwinięcia działania synergicznego jako korzystny stosunek wagowy w tych mieszaninach uznano zakres od 1:20 do 1:50. Dawki tych mieszanin odpowiadają 4—100, korzystnie 25—75 g substancji czynnej na 100 litrów brzołki opryskowej.

Preparaty te, tzn. środki, zestawy lub kompozycje, zawierające mieszaninę substancji czynnych i ewentualnie stały lub ciekły nośnik, sporządza się w znany sposób, np. drogą starannego zmieszania i/lub zmielenia substancji czynnych z rozrzedzalnikami, takimi jak rozpuszczalniki, ze stałymi nośnikami i ewentualnie związkami powierzchniowo czynnymi (substancjami powierzchniowo czynnymi).

Jako rozpuszczalniki wchodzi w rachubę węglowodory aromatyczne, korzystnie frakcje o 8—12 atomach węgla, takie jak mieszaniny ksylenu lub podstawione naftaleny, estry kwasu ftalowego, takie jak ftalan dwubutyłowy lub dwuoktyłowy, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, alkohole i glikole oraz ich estry i estry, takie jak etanol, glikol etylenowy, eter monometyłowy lub monometyłowy, glikolu etylenowego, eter etylowy, ketony takie jak cykloheksa-

non, rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak N-metylopirolidon-2, sulfotlenek dwumetylowy lub dwumetyloformamid, oraz ewentualnie epoksydowane oleje roślinne, takie jak epoksydowany olej kokosowy lub sojowy, oraz woda.

Jako stałe nośniki, np. do środków do opylania i dyspergowalnych proszków, z reguły stosuje się mączki ze skał naturalnych, takich jak kalcyt, talk, kaolin, montmorylonit lub attapulgit. W celu polepszenia właściwości fizycznych można też dodawać wysokodispersyjną krzemionkę lub wysokodispersyjne polimery nasiąkliwe. Jako uziarnione, adsorpcyjnie nośniki granulatów wchodzi w rachubę porowate typy tworzyw, takie jak pumeks, kruszonka ceglowa, sepiolit lub bentonit, zaś jako nie sorpcyjne materiały nośnikowe wchodzi w rachubę np. kalcyt lub piasek. Ponadto można stosować liczne wstępnie zgranulowane materiały pochodzenia nieorganicznego lub organicznego, takie jak zwłaszcza dolomit lub rozdrobnione pozostałości roślinne.

Jako związki powierzchniowo czynne wchodzi w rachubę, w zależności od rodzaju sporządzanego preparatu mieszaniny substancji czynnych niejonowe, kationowe i/lub anionowe substancje powierzchniowo czynne o dobrych właściwościach emulgujących, dyspergujących i zwilżających. Pod pojęciem substancji powierzchniowo czynnych należy również rozumieć mieszaniny takich substancji.

Odpowiednimi anionowymi substancjami czynnymi mogą być zarówno tzw. mydła rozpuszczalne w wodzie, jak i w wodzie rozpuszczalne syntetyczne związki powierzchniowo czynne.

Jako mydła należałoby wspomnieć sole metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i ewentualnie podstawione sole amoniowe z wyższymi kwasami tłuszczowymi (C_{10} – C_{22}), takie jak sole sodowe lub potasowe kwasu oleinowego lub sterynowego, lub także sole z naturalnymi mieszaninami kwasów tłuszczowych, uzyskiwanymi np. z oleju kokosowego, lub oleju łojowego, nadto należałoby wspomnieć sole kwasów tłuszczowych z metylołauryną.

Częściej jednak stosuje się tzw. syntetyczne substancje powierzchniowo czynne, zwłaszcza tłuszczone sulfoniany, tłuszczowe siarczany, sulfonowane pochodne benzimidazolu lub alkiloarylosulfoniany.

Tłuszczowe sulfoniany i siarczany z reguły występują w postaci soli metalu alkalicznego, soli metalu ziem alkalicznych lub ewentualnie podstawionej soli amoniowej i wykazują rodnik alkilowy o 8–22 atomach węgla, przy czym alkil obejmuje również alkilową część rodnika acylowego, np. sól sodowa lub wapniowa kwasu ligninosulfonowego, estru kwasu dodecylosiarkowego lub mieszaniny siarczanów alkoholi tłuszczowych, wytworzonej z naturalnych kwasów tłuszczowych. Do tego należą również sole estrów kwasu siarkowego i kwasów sulfonowych z adduktami alkohol tłuszczowy/tlenek etylenu. Sulfonowane pochodne benzimidazolu zawierają korzystnie grupy 2-sulfonowe i rodnik kwasu tłuszczowego o 8–22 atomach węgla. Alkiloarylosulfonianami są np. sole sodowe, wapniowe lub sole trójetanoloaminy z kwasem dodecylobenzenosulfonowym, dwubutylo-naftalenosulfonowym

lub z produktem kondensacji kwas naftalenosulfonowy/formaldehyd.

Nadto wchodzi w rachubę również odpowiednie fosforany, takie jak sole estru kwasu fosforowego z adduktem 4–14 moli tlenku etylenu/1 mol p-nonylofenolu.

Jako niejonowe środki powierzchniowo czynne wchodzi w rachubę przede wszystkim pochodne eterów glikolu polietylenowego z alifatycznymi lub cykloalifatycznymi alkoholami, z nasyconymi lub nienasyconymi kwasami tłuszczowymi i alkilofenolami, ewentualnie zawierające 3–30 grup glikolo-eterowych i 8–20 atomów węgla w (alifatycznym) rodniku węglowodorowym i 6–18 atomów węgla w rodniku alkilowym alkilofenolu.

Dalszymi odpowiednimi niejonowymi substancjami powierzchniowo czynnymi są w wodzie rozpuszczalne, 20–250 grup eterowych glikolu etylenowego i 10–100 grup eterowych glikolu polipropylenowego zawierające poliaddukty tlenku etylenu z glikolem polipropylenowym, z glikolem etylenodwuaminopolipropylenowym i z glikolem alkilopolipropylenowym o 1–10 atomach węgla w łańcuchu alkilowym. Omawiane substancje zwykle zawierają 1–5 jednostek glikolu etylenowego na 1 jednostkę glikolu propylenowego.

Jak przykłady niejonowych substancji powierzchniowo czynnych należy wspomnieć nonylofenolopolioksyetanol, etery glikolu polietylenowego z olejem rycynowym, addukty polipropylen-tlenek polietylen, trójbutylofenoksypolioksyetanol, glikol polietylenowy i oktylofenoksypolioksyetanol. W rachubę nadto wchodzi też estry kwasu tłuszczowego z polioksyetylenoanhydrosorbitem, takie jak trójoleinian polioksyetylenoanhydrosorbitu.

W przypadku kationowych substancji czynnych chodzi przede wszystkim o czwartorzędowe sole amoniowe, które jako podstawniki atomu azotu zawierają co najmniej jeden rodnik alkilowy o 8–22 atomach węgla, a jako dalsze podstawniki wykazują niższe, ewentualnie chlorowcowane rodniki alkilowe, benzylowe lub niższe rodniki hydroksyalkilowe. Sole te występują korzystnie w postaci halogenków, metylosiarczanów lub etylenosiarczanów, np. chlorek stearylotrójmetyloamoniowy lub bromek benzylo-dwu-(2-chloroetylo)-etyloamoniowy.

Substancje powierzchniowo czynne zwykle stosowane w technice sporządzania preparatów są m. in. opisane w następujących publikacjach: „Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual” MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1980; Sisely i Wood, „Encyclopedia of Surface Active Agents”, Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1980.

Środki agrochemiczne zawierają z reguły 0,1–99%, zwłaszcza 0,1–95% mieszaniny substancji czynnych, 99,9–1,0%, zwłaszcza 99,8–5% stałej lub ciekłej substancji pomocniczej, a w niej 0–25%, zwłaszcza 0,1–25% substancji powierzchniowo czynnej. O ile jako towar handlowy korzystnymi są raczej środki stężone, to ostateczny użytkownik z reguły stosuje środki rozcieńczone. Środki te mogą także zawierać dalsze substancje pomocnicze, takie jak środki stabilizujące, przeciwpieniące, regulujące lepkość, wiążące, polepszające przyczepność oraz nawozy

szlaczne i inne substancje czynne dla uzyskania efektów specjalnych. Takimi środkami agrochemicznymi są także środki według wynalazku.

Podane niżej przykłady dotyczą sporządzania środków agrochemicznych, zawierających ciekłe substancje czynne o wzorze 1 (%) oznaczają procenty wagowe).

Przykład I. Koncentraty emulsyjne

	a)	b)	c)
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	25%	40%	50%
dodecylobenzenosulfonian wapnia	5%	8%	6%
eter glikolu polietylenowego z olejem rącznikowym	5%	—	—
trójbutylofenylowy eter glikolu polietylenowego (30 moli tlenu etylenu)	—	12%	4%
cykloheksanon	—	15%	20%
mieszanina ksyleńców	65%	25%	20%

Z takich koncentratów można przez rozcieńczenie wodą sporządzać emulsje o każdym żądanym stężeniu.

	a)	b)	c)	d)
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	80%	10%	5%	95%
jednometylowy eter glikolu etylenowego	20%	—	—	—
glikol polietylenowy M G 400	—	70%	—	—
N-metylopirolidon-2	—	20%	—	—
epoksydowany olej kokosowy	—	—	1%	5%
benzyna (zakres wrzenia 160—190°C)	—	—	94%	—

(skrót MG oznacza masę cząsteczkową).

Roztwory te nadają się do stosowania w postaci najdrobniejszych kropelek.

	a)	b)
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	5%	10%
kaolin	94%	—
wysokodispersyjna krzemionka	1%	—
attapulgit	—	90%

Substancję czynną rozpuszcza się w chlorku metylenu, nanosi natryskowo na nośnik, a rozpuszczalnik odparowuje się następnie pod próżnią.

	a)	b)
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	2%	5%
wysokodispersyjna krzemionka	1%	5%
talk	97%	—
kaolin	—	90%

Drogą starannego zmieszania nośników z substancją czynną otrzymuje się gotowy do użytku środek do opylania.

Podane niżej przykłady dotyczą sporządzania środków agrochemicznych, zawierających stałe substancje czynne o wzorze 1 (%) oznaczają procenty wagowe).

	a)	b)	c)
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	25%	50%	75%
ligninosulfonian sodowy	5%	5%	—
laurylosulfonian sodowy	3%	—	5%
dwuwizobutylnaftalenosulfonian sodowy	—	6%	10%
eter glikolu polietylenowego (7—8 moli			

tlenu etylenu) z oktylofenolem	—	2%	—
wysokodispersyjna krzemionka	5%	10%	10%
kaolin	62%	27%	—

Substancję czynną starannie miesza się z substancjami pomocniczymi i dokładnie miele się w odpowiednim młynie. Otrzymuje się proszek zwilżalny, który za pomocą wody można rozcieńczać do dowolnego żądanego stężenia.

Przykład VI. Koncentrat emulsyjny	
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	10%
eter glikolu polietylenowego (4—5 moli tlenu etylenu) z oktylofenolem	3%
dodecylobenzenosulfonian wapnia	3%
eter glikolu polietylenowego (35 moli tlenu etylenu) z olejem rącznikowym	4%
cykloheksanon	30%
mieszanina ksyleńców	50%

Z tego koncentratu można przez rozcieńczenie wodą sporządzać emulsje o dowolnym żądanym stężeniu.

	a)	b)
Przykład VII. Środki do opylania		
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	5%	8%
kaolin	95%	—
	—	92%

Po zmieszaniu substancji czynnej z nośnikiem i po zmieleniu w odpowiednim młynie otrzymuje się gotowy do użytku środek do opylania.

Przykład VIII. Wytlaczany granul	
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	10%
ligninosulfonian sodowy	2%
karboksymetyloceluloza	1%
kaolin	87%

Substancję czynną miesza się z substancjami pomocniczymi, miele i zwilża wodą. Mieszaninę tę wytłacza się, po czym suszy w strumieniu powietrza.

Przykład IX. Granulat powlekany	
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	3%
glikol polietylenowy (o masie cząsteczkowej 200)	3%
kaolin	94%

Drobno zmieloną substancję czynną równomiernie nanosi się w mieszarce na zwilżony glikolem polietylenowym kaolin. Na drodze tej otrzymuje się niepylące granulaty powlekane.

Przykład X. Koncentrat zawiesinowy	
mieszanina substancji czynnych o wzorach 1 i 2, 1 i 3 lub 1 i 4	40%
glikol etylenowy	10%
eter glikolu polietylenowego (15 moli tlenu etylenu) z jonylofenolem	6%
ligninosulfonian sodowy	10%
karboksymetyloceluloza	1%
37% wodny roztwór formaldehydu	0,2%
olej silikonowy w postaci 75% emulsji wodnej	0,8%
woda	32%

Drobno zmieloną substancję starannie miesza się z substancjami pomocniczymi. Otrzymuje się taki koncentrat zawiesinowy, z którego przez rozcień-

czenie wodą można sporządzać zawiesiny o dowolnym żądanym stężeniu.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej próby i właściwości biologiczne mieszanin substancji czynnych środka według wynalazku.

Synergiczną czynność mieszanin substancji czynnych, zawartych w środku według wynalazku, dowodzi się przykładowo za pomocą mieszanin substancji czynnych, zbadanych w niżej omówionych próbach biologicznych.

W przypadku substancji grzybobójczych efekt synergiczny występuje zawsze wtedy, gdy działanie grzybobójcze mieszaniny substancji czynnych jest większe niż suma działań pojedynczo aplikowanych substancji czynnych.

Oczekiwane działanie E danej mieszaniny substancji czynnych, np. dwóch substancji grzybobójczych, spełnia tak zwany wzór Colby'ego [pierwotnie stosowany tylko do obliczania oczekiwanej wartości E mieszanin chwastobójczych] i może być obliczone następująco [porównaj 1) Colby, L.R. „Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination,” Weeds 15, strony 20—22. 2) Lippl i współpracownicy, 1062 „Weeds control by certain combinations”, Proc. NEWCL, tom 16, strony 48—53]: jeżeli

$X = \%$ działania substancji grzybobójczej α w dawce p g substancji czynnej na 1 hektolitr,
 $Y = \%$ działania substancji grzybobójczej β w dawce q g substancji czynnej na 1 hektolitr, a
 $E =$ oczekiwane działanie substancji grzybobójczych $\alpha + \beta$ w dawce $p + q$ g substancji czynnej na 1 hektolitr, to wówczas według Colby'ego wartość

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Jeżeli rzeczywiście zaobserwowane działanie (oznaczone następnie skrótowo literą O) jest większe niż działanie obliczone, to mieszanina taka jest w swym działaniu ponadsumaryczna, czyli występuje efekt synergiczny.

W podanych niżej przykładach wartość E obliczano według powyższego wzoru.

Przykład XI. Działanie przeciwko *Venturia inaequalis* na jabłoni

10 siewek jabłoni odmiany Mc Intosh hodowano w 5 cm doniczkach z tworzywa sztucznego i w stadium 7—9 liści mgławicowo opryskano do stanu mokrej kropli brzością opryskową (porównaj tabelicę 2) sporządzoną z proszku zwilżalnego substancji czynnej lub mieszaniny substancji czynnych. Po upływie 24 godzin rośliny traktowane zakażono zawiesiną konidiów (300000 konidiów na 1 ml) *Venturia inaequalis* w temperaturze 22°C. Rośliny doświadczalne utrzymywano następnie w ciągu 20 dni w cieplarni w temperaturze 20—22°C. Ocena próby następowała w dniu 15 i 20 od zakażenia, przy czym mierzono porażoną grzybem powierzchnię obu najmłodszych zakażonych liści w % do ich całkowitej powierzchni liści.

Stopień działania liczono w następnym teście według Abott'a w % ze wzoru:

$$\frac{Ca - Ta}{Ca} \cdot 100 = \% \text{ działania, przy czym}$$

Ca = porażenie traktowanej próby sprawdziano-
wej, a

Ta = porażenie w traktowanym postępowaniu.

W podanej niżej tabeli 2 zestawiono wyniki prób na jabłoni odmiany Mc Intosh przeciwko parchowi jabłoni (*Venturia inaequalis*). Symbol x wskazuje na działanie synergiczne.

Tabela 2

10	Dawkowanie g substancji czynnej/100 litrów		% działania przeciwko parchowi liści jabłoni	
	związek o wzorze 1	CAPTAN = związek o wzorze 2	O (zaobserwowane)	E (oczekiwane, sumaryczne)
15	2,5	—	71	
	2	—	55	
20	1,5	—	42	
	1	—	19	
25		50	91	
		25	83	
		12	51	
		6	38	
30	2,5	50	98	97
	2	25	98*	92
	2	12	86*	78
	1	25	99*	86
	1	12	82*	60
35	0	0	100% porażenia	100% porażenia

Przykład XII. Działanie przeciwko parchowi liści i owoców na jabłoni (próba polowa w kantonie wallis w Szwajcarii)

Uprawa: jabłoni odmiany Golden Delicious

Założenia prób: 3, drzewa 11-letnie na 1 poletko, 3 powtórzenia

Dane aplikowania: od 13 maja do 8 września w przedziałach 7—12 dniowych, 12 opryskiwań

Okres zakażenia parchem (porażenie naturalne),

Tabela 3

50	Dawkowanie g substancji czynnej/100 litrów		% działania przeciwko parchowi liści		% działania przeciwko parchowi owoców	
	Substancja o wzorze 1	CAPTAN = substancja o wzorze 2	O	E	O	E
55	2,5	0	71		68	
	0	47,5	77		35	
60	2,5	47,5	98*	93	98*	79
65	0	0	(100% porażenia)		(100% porażenia)	

ciągłe parcie porażenne od maja do października.

Ocena prób: W dniu 9 czerwca % liści porażonych parchem (100 liści na 1 drzewo)
W dniu 23 października % owoców porażonych parchem (oceniano więcej niż 100 owoców na 1 drzewo).

Wyniki zestawiono w podanej tabeli 3, w której symbol * wskazuje na działanie synergiczne.

Przykład XIII. Działanie przeciwko parchowi liści i owoców na jabłoni (próba polowa w kantonie Wallis w Szwajcarii)

Uprawa: jabłoni odmiany Idared

Założenia prób: 3 drzewa 11-letnie na 1 poletko, 3 powtórzenia

Dane aplikowania: od 7 kwietnia do 16 września w przedziałach 7—12 dniowych, 16 opryskiwań

Okres zakażenia parchem (porażenie naturalne), ciągłe parcie porażenne od maja do października

Ocena prób: w dniu 7 sierpnia % liści porażonych parchem (100 liści na 1 drzewo)

W dniu 14 października % owoców porażonych parchem (100 owoców na 1 drzewo).

Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 4, w której symbol * wskazuje na działanie synergiczne.

Tabela 4

Dawkowanie g substancji czynnej/ /100 litrów		% działania przeciwko parchowi liści		% działania przeciwko parchowi owoców	
		O	E	O	E
Substancja o wzorze 1	CAPTAN = substancja o wzorze 2				
2,5	0	38		30	
0	47,5	35		60	
2,5	47,5	73*	60	90*	72
Substancja o wzorze 1	POLPET = substancja o wzorze 3				
2,5	0	38		39	
0	47,5	27		78	
2,5	47,5	81*	55	94*	84
0	0	(100% porażenia)		(100% porażenia)	

Jako dodatkowo uboczne działanie mieszaniny substancji czynnych zaobserwowano zmniejszenie naturalnego ordzawienia skórki owocu. Badana substancja o wzorze 1 nie może w potrzebnym zakresie zmniejszyć naturalnego ordzawienia skórki owoców odmiany Golden Delicious. Za pomocą mieszaniny związku o wzorze 1 z jedną z substancji o wzorach 2 i 3 wyraźnie redukuje się ordzawienie skórki owoców i nieoczekiwanie podwyższa się jakość owoców. Zebrane owoce mają nieskazitelny wygląd i znakomity smak.

Przykład XIV. Działanie przeciwko ordzawieniu skórki jabłek (próba polowa w kantonie Aargau w Szwajcarii)

Uprawa: jabłonie odmiany Golden Delicious

5 Założenia prób: 1 drzewo 3-letnie na 1 poletko, 12 powtórzeń

Dane aplikowania: od 7 kwietnia do 2 września w przedziałach 10—18 dniowych, 13 opryskiwań

10 Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 5, w której ordzawienie klasy 0 oznacza brak ordzawienia, klasy 1 oznacza 1—10% powierzchni owocu z ordzawieniem, a klasy 2 oznacza powyżej 10% powierzchni owocu z ordzawieniem.

Tabela 5

Dawkowanie g substancji czynnej/100 litrów		% owoców w klasie ordzawienia		
		0	1	2
Substancja wzorze 1	CAPTAN = substancja o wzorze 2			
2,5	0	17	39	44
0	47,5	36	35	29
2,5	47,5	43	38	19
0	0	5	41	54

30 Przykład XV. Fizjologiczne czerwienienie przetchlinkowe skórki (próba polowa w kantonie Zurych w Szwajcarii).

Niektóre z substancji czynnych, takie jak substancja o wzorze 2 o nazwie handlowej CAPTAN i substancja o wzorze 3 o nazwie handlowej FOLPET, wykazują w zalecany zakres dawekowania działanie przeciwko powyższej fizjologicznej chorobie jabłek. W przypadku nietraktowania występują często ubytki 20—40% owoców u odmiany Golden Delicious. Substancja o wzorze 1 nie jest zdolna do pełnego kontrolowania tej choroby. Mieszaniny substancji czynnych środka według wynalazku nieoczekiwanie wykazują wysoką aktywność w zwalczaniu tej choroby.

45 To, że związki zastosowane do zwalczania parcha wspólnie kontrolują także czerwienienie przetchlinkowe, jest ważne z powodów ekonomicznych.

Uprawa: jabłonie odmiany Golden Delicious

50 Założenia prób: 1 drzewo 15-letnie na 1 poletko, 4 powtórzenia

Dane aplikowania: od 14 kwietnia do 22 września w przedziałach 10—16 dniowych, 13 opryskiwań

55 Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 6.

Tabela 6

Dawkowanie g substancji czynnej/100 litrów		% owoców porażonych czerwienieniem przetchlinkowym
substancja o wzorze 1	CAPTAN = substancja o wzorze 2	

c. d. tabeli 6

1	2	3
5,0	0	13
2,5	47,5	0,8
0	120,0	1,2
0	0	35

Przykład XVI. Działanie przeciwko plamistości Jonathana (próba polowa w kantonie Zurych w Szwajcarii)

Ta niepaszytnicza choroba fizjologiczna (zwana też plamami Jonathana) opanowuje przede wszystkim czerwone odmiany owoców z szeregu Jonathana (np. Jonathan, Idared, Jonared) i może spowodować poważne ubytki podczas przechowywania.

Mieszanina substancji czynnych o wzorze 1 i o wzorze 2 wywołują silną redukcję tej choroby, chociaż sam związek o wzorze 1 jest tylko słabo aktywny.

Tabela 7

Dawkowanie g substancji czynnej/100 litrów		% owoców porażonych plamistością Jonathana
Substancja o wzorze 1	CAPTAN = Substancja o wzorze 2	
2,5	0	21
2,5	47,5	12
0	120,0	11
0	0	25

Uprawa: jabłonie odmiany Jonathan

Założenia prób: 1 drzewo 15-letnie na 1 poletko, 6 powtórzeń

Dane aplikowania: od 14 kwietnia do 15 września w przedziałach 10–16 dniowych, 12 opryskiwań.

Wyniki zestawiono w podanej niżej tabeli 7.

Rezultaty badań biologicznych (przykłady XI–XVI) na przykładach demonstrują działanie mieszanin wyraźnie przewyższające działanie poszczególnych substancji.

Zastrzeżenia patentowe

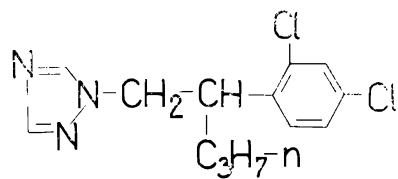
1. Synergiczny środek do zwalczania chorób roślin, zawierający odpowiednie nośniki i/lub dyspergatory i rozcieńczalniki oraz składnik czynny, **znamienny tym**, że zawiera jako składnik czynny mieszaninę substancji czynnych, składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 2, albo ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 3, albo ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 4.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę substancji czynnych o stosunku wagowym związku o wzorze 1 do związku o wzorze 2, 3 lub 4 równym od 1:3 do 1:100.

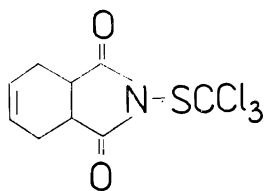
3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę substancji czynnych o stosunku wagowym od 1:20 do 1:50.

4. Środek według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że zawiera 0,1–99% wagowych mieszaniny substancji czynnych i 99,9–1% wagowych substancji pomocniczych stałych lub ciekłych.

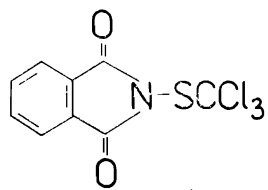
5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawiera 0,1–95% wagowych mieszaniny substancji czynnych i 99,8–5% wagowych substancji pomocniczych stałych lub ciekłych.



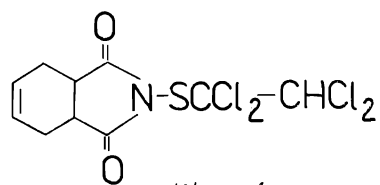
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4