



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.01.77 (P. 195704)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 10.03.1980

Int. Cl. ² A01N9/02

Twórcy wynalazku: Janina Joanna Miernik, Janusz Świętosławski, Barbara Kurowska, Zofia Zimińska, Edmund Bakuniak, Jerzy Banaś, Jadwiga Gorska-Poczopko

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Środek grzybobójczy

1 Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zwłaszcza do zwalczania chorób roślin wywołanych przez grzyby pasożytnicze.

Do zwalczania chorób roślin przez grzyby pasożytnicze stosowane jest wiele związków z różnych grup chemicznych. Najbardziej rozpowszechnione są organiczne związki rtęci, które zalecane są w pierwszym rzędzie do zaprawiania nasion roślin uprawnych a zwłaszcza zbóż, buraków, różnych roślin technicznych a także bulw ziemniaczanych, cebulek nasiennych roślin ozdobnych i innych. Organiczne związki rtęci są doskonałymi środkami grzybobójczymi, działającymi w bardzo niskich dawkach jednocześnie na bardzo liczne gatunki grzybów pasożytniczych atakujących roślinę w okresie jej początkowego wzrostu z nasion, bulw, cebulek nasiennych wysianych lub wysadzonych do gleby. To kompleksowe działanie na liczne gatunki grzybów pasożytniczych stanowiło o wielkiej przydatności organicznych związków rtęci do zwalczania chorób roślin i o prostocie ich stosowania.

Organiczne związki rtęci są jednakże niebezpieczne dla człowieka i środowiska. Ich wielka persystentność w glebie oraz zdolność do metabolizowania przy udziale mikroorganizmów w środowisku glebowym do najbardziej niebezpiecznych metylowych połączeń rtęci stanowi o tym, że muszą one ulec eliminacji ze stosowania w rolnictwie.

2 Walory organicznych połączeń rtęci takie jak wysoka skuteczność i jednoczesne działanie na wiele gatunków grzybów pasożytniczych nie mogą być aktualnie zastąpione przez pojedyncze substancje czynne, stąd poszukiwanie środków grzybobójczych wieloskładnikowych, które spełniałyby rolę dotychczas masowo stosowanych organicznych połączeń rtęci.

5 Znanych jest wiele mieszanin substancji grzybobójczych stosowanych jako zaprawy np. mieszaniny karbendazymu z tiuramem, wg opisu patentowego polskiego nr 80 627, mieszaniny karboksyny z 8-hydroksychinolinianem miedziowym i 2,4,5-tróchlorofenolanem miedzi, jak również 15 środki zawierające jako substancję czynną sole 8-hydroksychinoliny i substancje grzybobójcze z grupy oksatiin (karboksyna, oksykarboksyna i inne).

20 Znany jest również z opisu patentowego francuskiego nr 7 133 717 sposób otrzymywania kompleksów miedziowych pochodnych oksyny, które wg autorów patentu mogą znaleźć zastosowanie jako preparaty grzybobójcze.

25 Z opisów patentowych: belgijskiego nr 836 526, RFN nr 2 555 730 i skandynawskiego nr 7 514 340 wynika, iż sól kompleksowa 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem NN-dwumetyłodwutio-karbaminowym o worze 5 zwana w dalszym opisie 30 kompleksem wykazuje własności grzybobójcze.

Środki powyższe pomimo, że są lub mogą być stosowane jako środki grzybobójcze nie zwalczają wszystkich grzybów pasożytniczych np. karbendazym nie działa na alternariozy, mieszaniny karbendazymu z tiuramem nie działają na głównie pyłkowe zbóż i na rdze, karboksyna z tiuramem nie zwalcza mączniaków właściwych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną mieszaninę związku o wzorze 1, w którym $X = 0$ lub 1 lub 2 a zwłaszcza karboksyny z estrem metylowym kwasu benzimidazolokarbaminowego — karbendazymem lub fungicydami przechodzącymi w procesie metabolizmu w roślinach w ten związek takimi jak pochodne o-fenilenodwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 są jednakowe i oznaczają grupę metylową lub etylową a zwłaszcza metylotiofanat względnie o wzorze ogólnym 3, w którym X może oznaczać atom wodoru lub grupę o wzorze 4, w której R_3 może oznaczać atom wodoru lub jest taki sam jak R_4 i oznacza resztę alkilową o zawartości 1—10 at-

mów węgla a zwłaszcza benomyl i ze związkiem o wzorze 5, działa na wiele gatunków grzybów pasożytniczych i na skutek synergetycznego działania mieszaniny substancji czynnych charakteryzuje się wysoką skutecznością.

Środek według wynalazku zawiera ponadto znane i stosowane nośniki mineralne lub organiczne, rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki, środki powierzchniowo czynne oraz znane substancje odstraszające ptaki lub zwalczające owady, a także substancje wzrostowe i inne fungicydy.

W badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych na następujących grzybach testowych: *Rhizoctonia solani*, *Phoma betae*, *Alternaria temis*, *Helminthosporium gramineum*, *Ophiobolus graminis*, według metody rozrostu liniowego grzybni polegającej na dodawaniu określonych stężeń substancji czynnej do pożywki agarowej, a następnie zakażeniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym, stwierdzono w wielu przypadkach wzmożone działanie środka według wynalazku.

Tablica I

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Rhizoctonia solani*

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie w ppm								
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1	Kompleks (znany)	39,2	6,8	9,2	12,0	12,4	13,4	13,6	15,8	16,0	17,0
2	Karbendazym (znany)	39,2	0,0	0,0	0,0	3,0	4,2	6,0	8,0	16,2	17,0
3	Karboksyna (znany)	39,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	6,8	15,4	22,4
4	Kompleks + karbendazym + + karboksyna 1:1:1 (środek wg wynal.)	39,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8

Tablica I przedstawia wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie *Rhizoctonia solani* powszechnie występującym w różnych uprawach.

Środek według wynalazku zawierający w swym

składzie kompleks, karboksynę i karbendazym działa wysoce efektywnie już przy stężeniu 7,8 ppm wskazując wzmożony efekt w porównaniu z substancjami czynnymi stosowanymi indywidualnie.

Tablica II

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Phoma betae*

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie w ppm.									
			2000	1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1	Kompleks (znany)	34,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	1,4	1,4	1,4	2,8	7,0
2	Karboksyna (znany)	34,0	0,0	2,4	3,0	3,4	8,0	10,2	22,0	24,0	25,0	25,0
3	Karbendazym (znany)	34,0	2,0	17,0	21,2	22,4	22,8	23,8	23,0	23,0	24,0	25,0
4	Kompleks + karbendazym + + karboksyna 1:1:1 (środek wg wynalazku)	34,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	7,0

W tablicy II zestawiono rezultaty badań środka według wynalazku na grzybie *Phoma betae* porażającym wraz z zespołem innych grzybów glebowych młode siewki buraków i innych upraw.

Przy zastosowaniu mieszaniny (środek wg wynalazku) odnotowano wysoki efekt synergetyczny w mieszaninie kompleksu z karbendazymem i karboksyną. Efektywność uzyskano przy 15,6 ppm.

Tablica III

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Alternaria tenuis*

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie w ppm.								
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1	Kompleks (znany)	43,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	2,8
2	Karboksyna (znany)	43,0	0,0	0,0	1,4	2,8	4,2	8,2	9,4	9,6	11,4
3	Karbendazym (znany)	43,0	4,2	4,2	7,0	7,4	7,6	7,6	9,0	9,0	11,0
4	Kompleks + karbendazym + + karboksyna 1:1:1 (środek wg wynalazku)	43,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	5,6

W tablicy III zestawiono wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie. *Alternaria tenuis*. Działanie samego kompleksu było bardzo efektywne — całkowite hamowanie rozrostu liniowego grzybni uzyskano już w stężeniu 15,6 ppm substancji czynnej. Natomiast karboksyna

działa słabo, dopiero przy 500 ppm uzyskano pełny efekt, a karbendazym nie działa w ogóle. W mieszaninie karboksyny z karbendazymem i kompleksem, przy użyciu mniejszej dawki kompleksu, uzyskano nieoczekiwany efekt synergiczny przy stężeniu 15,6 ppm.

Tablica IV

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Helminthosporium gramineum*

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	S t ę ż e n i e w p p m.													
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9	0,4	0,2	
1.	Kompleks (znany)	44,0 47,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		2,8	8,2	10,8	15,2
2.	Karboksyna (znany)	17,0	0,0	0,0	2,8	4,2	7,0	7,0	8,2	8,2	8,2	17,0	20,0	20,0	20,0	
3.	Karbendazym (znany)	17,0	1,4	2,8	7,0	8,8	12,0	12,4	13,6	15,0	15,0	20,0	25,0	25,0	25,0	
4.	Kompleks + kar- bendazym + kar- boksyna 1:1:1 (środek wg wy- nalazku)	44,0 47,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		3,2	9,4	13,6	15,2

W tablicy IV przedstawiono efekt działania środka wg wynalazku stosowanego na groźnym grzybie *Helminthosporium gramineum* wywołującym pasiałość liści jęczmienia. Sam kompleks działał efektywnie przy stężeniu 3,9 ppm natomiast nie

stwierdzono działania karbendazymu. Karboksyna wykazywała działanie dopiero w stężeniu 500 ppm. Mieszanina wg wynalazku była równie efektywna jak sam kompleks pomimo niższej jego zawartości w mieszaninie.

Tablica V

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Ophiobolus graminis*

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie w ppm.									
			125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9	0,4	0,2
1.	Kompleks (znany)	25,0	0,0	0,0	3,6	3,6	3,6	6,0	10,0	10,4	12,0	15,0
2.	Karboksyna (znany)	25,0	0,0	1,0	1,0	4,2	6,0	7,0	10,0	10,0	12,0	13,2
3.	Karbendazym (znany)	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	10,0	12,0	12,0
4.	Kompleks + karboksyna + karbendazym 1:1:1 (środek wg wynalazku)	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	12,0	15,8

W tablicy V zestawiono wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie *Ophiobolus graminis* porażającym pszenicę. Działanie

kompleksu wynosiło 62,5 ppm, karboksyny 125 ppm, a karbendazymu 3,9 ppm. Mieszanina wg wynalazku była najbardziej efektywna.

Jak wynika z tablic 1—5 środek według wynalazku działa kompleksowo na wiele gatunków grzybów pasożytniczych wykazując przy tym wzmożone działanie, co prowadzi do ogólnego bardzo znacznego obniżenia dawek substancji czynnej dla uzyskania pełnego efektu ochronnego. To obniżenie dawek nie dotyczy tylko jednego lub kilku gatunków grzybów pasożytniczych wchodzących w kompleks patogenów atakujących rośliny a zwłaszcza w okresie ich wczesnego rozwoju. Pozwala to na rzeczywiste obniżenie dawek substancji czynnych a tym samym bardzo znaczne obniżenie chemizacji środowiska.

Środek według wynalazku może być wytwarzany i stosowany w postaci proszków zawieszinowych, koncentratów zawieszinowych, skoncentrowanych proszków do opylania, roztworów emulgujących, past lub tabletek. W tym celu substancje biologicznie czynne miesza się z odpowiednimi nośnikami mineralnymi lub organicznymi takimi jak kaolin, krzemionka kopalna albo syntetyczna, bentonit, talk, mąka zbożowa albo mączka z kory drewna lub łupin orzechów włoskich, rozcieńczalnikami lub rozpuszczalnikami organicznymi takimi jak alkohol metylowy lub etylowy, glikol etylenowy albo oleje mineralne oraz środkami powierzchniowoczynnymi, emulgatorami, dyspergatorami i zwilżaczami takimi jak sole amonowe albo sole metali alkalicznych lub ziem alkalicznych kwasów ligninosulfonowych, pochodne alko- lub arylosulfonowe, pochodne N-metylotauryny albo produkty addycji tlenu etylenu do alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych albo wyższym amin aromatycznych lub alifatycznych. Do preparatów handlowych można wprowadzać również inne dodatki takie jak środki buforujące, zagęszczające, zwiększające przyczepność lub przeciwpieniące albo barwniki.

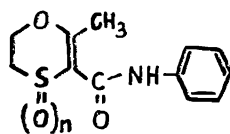
Preparaty handlowe mogą zawierać również znane substancje odstraszające ptaki lub znane środki owadobójcze, a także substancje wzrostowe i inne fungicydy.

Niżej zamieszczony przykład ilustruje bliżej sposób wytwarzania środka grzybobójczego według wynalazku.

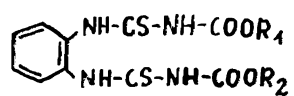
Przykład. 100 g technicznego karbendazymu, 100 g technicznej karboksyny i 100 g technicznego kompleksu o wzorze 5 po przeliczeniu na substancję 100% miesza się w gniotowniku obiegowym z 20 g alfenolu 8 i 50 g Klutanu z taką ilością ziemi krzemionkowej aby otrzymać 1000 g preparatu. Następnie miele się otrzymaną mieszaninę w młynie sztyftowym szybkoobrotowym albo w młynie strumieniowym i ujednaradnia się w mieszalniku fluidyzacyjnym. Jako produkt otrzymuje się 30% zaprawę zawieszinową.

Zastrzeżenie patentowe

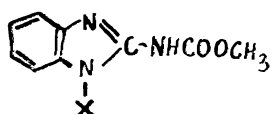
Środek grzybobójczy **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę związku o wzorze ogólnym 1, w którym $n = 0$ lub 1 lub 2 z estrem metylowym kwasu benzimidazolokarbaminowego lub fungicydami przechodzącymi w procesie metabolizmu w roślinach w ten związek, takimi jak pochodna o-fenilenodwuaminy o wzorze ogólnym 2 w którym R_1 i R_2 są jednakowe i oznaczają grupę metylową lub etylową względnie o wzorze ogólnym 3, w którym X może oznaczać atom wodoru lub grupę o wzorze 4 w której R_3 można oznaczać atom wodoru lub jest taki sam jak R_4 i oznacza resztę alkilową o zawartości 1—10 atomów węgla i ze związkiem o wzorze 5 stanowiącym sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem N,N-dwumetylodwutiokarbaminowym.



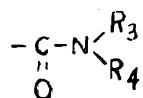
wzór 1.



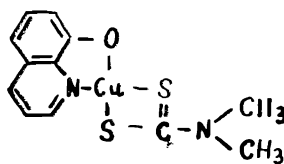
wzór 2.



wzór 3.



wzór 4.



wzór 5.