



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59010

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 1, 9/12

Zgłoszono: 10.VI.1966 (P 115 040)

Pierwszeństwo: 11.VI.1965 Szwajcaria

MKP A 01 n 9/12

Opublikowano: 20.II.1970

UKD 632.951.2:
:547.54

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek grzybobójczy i bakteriobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy środek grzybobójczy i bakteriobójczy, który jako substancję czynną zawiera 5-amino-1,2-dwutiol-3-on.

Znane są 1,2-dwutiol-3-ony chlorowane w pozycji 5, takie jak 4,5-dwuchloro-1,2-dwutiol-3-on i 4-arylo-5-chloro-1,2-dwutiol-3-ony, jako związki o działaniu bakteriobójczym i grzybobójczym. Związki te jednak nie działają na fitopatogeniczne grzybki i ich zarodniki albo na skutek wysokiej toksyczności w stosunku do roślin nie mogą być stosowane jako środki grzybobójcze.

Stwierdzono, że bardzo dobre właściwości grzybobójcze i bakteriobójcze wykazują te środki, które jako substancję czynną zawierają 5-amino-1,2-dwutiol-3-ony o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oddzielnie oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—14 atomach węgla, ewentualnie podstawiony, albo R_1 i R_2 razem z sąsiednim atomem azotu oznaczają resztę heterocykliczną o 5—7 członach, a R_3 oznacza atom chlorowca lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony niższym rodnikiem alkilowym. Środki te nadają się doskonale do zwalczania szkodliwych grzybków i bakterii, takich jak grzybki fitopatogeniczne oraz grzybki i bakterie niszczące materiały i przedmioty organiczne, jak również do ochrony takich materiałów i przedmiotów przed zakażeniem przez tego rodzaju grzybki i bakterie.

2

Rodniki alkilowe R_1 i R_2 mogą być podstawione przez grupy takie jak grupa wodorotlenowa, aminowa, karboksylowa, karbamoilowa, alkoksylowa, alkilotiowa, alkiloaminowa, dwualkiloaminowa, alkoksykarbonylowa, N-alkilowa lub N, N-dwualkilocarbamoilowa. Jeden z symboli R_1 i R_2 może oznaczać również rodnik metylowy lub etylowy podstawiony przez rodnik fenyłowy, który z kolei może być podstawiony niższym rodnikiem alkilowym lub chlorowcem. Resztami heterocyklicznymi, utworzonymi przez R_1 i R_2 razem z atomem azotu, są na przykład rodniki takie jak rodnik pirolidynowy, piperidynowy, sześciometylenoimidowy, morfolinowy lub piperazynowy. Rodniki te mogą zawierać jeden lub kilka podstawników, na przykład takich jak rodnik alkilowy, alkoksylowy, grupa karbamoilowa, alkoksykarbamoilowa, N-alkilocarbamoilowa, N,N-dwualkilocarbamoilowa, aminoalkilowa, nitrowa lub cyjanowa.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku wytwarza się przez poddanie reakcji z odpowiednią aminą 4,5-dwuchloro-1,2-dwutiol-3-onu lub 5-chloro-1,2-dwutiol-3-onu podstawionego rodnikiem fenyłowym w pozycji 4.

Środki według wynalazku służą do ochrony całych roślin lub ich części, takich jak kwiaty, nasiona, owoce, korzenie, łodygi i ulistnienie, zabezpieczając je przed zakażeniem grzybkami fitopatogenicznymi i zwalczając te grzybki. Środki te są również skuteczne przeciwko mączniakom, które

jak wiadomo są odporne na działanie wielu znanych środków grzybobójczych. Związki stanowiące substancję czynną w środkach według wynalazku nie są toksyczne dla roślin i działają systematycznie. Rośliny potraktowane tymi środkami zyskują szeroką i długotrwałą ochronę przed zakażeniem grzybkami i bakteriami. Środki te, zastosowane do obróbki materiału siewnego, nie mają również ujemnego wpływu na kiełkowanie. W celach ochrony roślin środki według wynalazku stosuje się w stężeniu 0,01—2% wagowych w przeliczeniu na substancję biologicznie czynną.

5-amino-1,2-dwutiol-3-ony wykazują dobrą lub bardzo dobrą skuteczność grzybobójczą i bakterioostatyczną w stosunku do materiałów takich jak drewno, skóra, sztuczne tworzywa, tkaniny i środki powłokowe. Są one również skuteczne przeciwko bakteriom i grzybkom niszczącym materiały organiczne, takim jak na przykład *Aspergillus niger* ATCC, *Penicillium exp.*, *Fusarium oxysporum*, *Candida albicans* i in. Przez nasycenie roztworem lub zawiesiną tych związków o stężeniu co najmniej 1 g/litr, materiały organiczne uzyskują dobrą i długotrwałą ochronę przed działaniem wspomnianych grzybków i bakterii. Do tego celu można stosować środki według wynalazku w połączeniu z innymi substancjami nadającymi się do ochrony materiałów.

Wytwarzanie środków grzybobójczych i bakterio-bójczych według wynalazku odbywa się w znany sposób, przez dokładne wymieszanie i zmielenie substancji czynnej z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem rozpuszczalników i środków dyspergujących, obojętnych względem substancji czynnej.

Środki według wynalazku mogą być stosowane w postaci stałej, jako koncentraty dające się dyspergować w wodzie lub jako roztwory. Stałe formy użytkowe środków według wynalazku obejmują preparaty w postaci proszku do opylania lub posypywania i preparaty granulowane, przy czym granulki mogą być powlekane lub impregnowane. Koncentraty substancji czynnej dające się dyspergować w wodzie mają postać zwilżalnych proszków do opryskiwania, past lub emulsji.

W celu wytworzenia stałych form użytkowych, substancję czynną miesza się ze stałymi nośnikami, takimi jak kaolin, talk, ziemia odbarwiająca, less, kreda, wapień, grys wapienny, dolomit, ziemia okrzemkowa, strącana krzemionka, krzemiany metali ziem alkalicznych, krzemiany sodowoglinowe i potasowoglinowe (skalenie i mika), siarczan wapnia, siarczan magnezu, tlenek magnezu, mielone tworzywa sztuczne, nawozy, takie jak siarczan amonowy, fosforan amonowy, azotan amonowy, mocznik, a także mielone produkty roślinne, na przykład mąka zbożowa, mąka z kory drzewnej, mąka drzewna, mąka z łusek orzecha, sproszkowana celuloza, pozostałości po ekstrakcji roślin, węgiel aktywowany itp. Nośniki te stosuje się pojedynczo lub w mieszaninach.

Wielkość ziaren nośnika do wyrobu proszków do opylania wynosi korzystnie około 100 mikronów, do wyrobu proszków do posypywania 75 mikronów — 0,2 mm, a do wyrobu granulatów 0,2 mm

lub więcej. Stężenie substancji czynnej w stałych formach użytkowych wynosi 0,5—80% wagowych. Środki te mogą również zawierać dodatki stabilizujące substancję czynną i/lub związki niejonowe, anionowe i kationowe, które zwiększają na przykład przyczepność substancji czynnej do roślin i ich części i/lub dodatki zwiększające zwilżalność środków według wynalazku, jak również ułatwiające ich dyspergowanie.

Koncentraty substancji czynnej dające się dyspergować w wodzie, to jest zwilżalne proszki do opryskiwania, pasty i stężone emulsje, stanowią środki, które mogą być rozcieńczane wodą do dowolnego stężenia. Składają się one z substancji czynnej, nośnika, dodatków stabilizujących substancję czynną, substancji powierzchniowo czynnych, środków zapobiegających powstawaniu piany podczas rozcieńczania i ewentualnie z rozpuszczalników. Stężenie substancji czynnej w tych środkach wynosi 5—80% wagowych.

Proszki do opryskiwania i pasty otrzymuje się w ten sposób, że substancję czynną miesza się w odpowiednich uprzedzeniach ze środkami dyspergującymi i sproszkowanymi nośnikami i przesiewa tak, że w proszkach do opryskiwania wielkość ziaren części stałych nie przekracza 20—40 mikronów, a w pastach — 3 mikronów. Jako dyspergatory stosuje się znane substancje powierzchniowo czynne, a jako dodatki do zapobiegania powstawaniu piany stosuje się na przykład silikony.

Do wytwarzania stężonych emulsji i past stosuje się znane dyspergatory, organiczne rozpuszczalniki i wodę. Jako organiczne rozpuszczalniki stosuje się na przykład alkohole, korzystnie metanol, a także benzen, ksylen, toluen, sulfotlenek dwumetylowy oraz frakcje olejów mineralnych wrzące w temperaturze 120—350°C. Rozpuszczalniki powinny być praktycznie bezwonne, nie trujące dla roślin, obojętne względem substancji czynnych i nie łatwopalne.

Środki według wynalazku mogą być również stosowane w postaci roztworów. W tym celu jedną lub kilka substancji czynnych o wzorze podanym na rysunku rozpuszcza się w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, w mieszaninie rozpuszczalników lub w wodzie. Jako organiczne rozpuszczalniki stosuje się alifatyczne i aromatyczne węglowodory, ich chloropochodne i alkilonaftaleny, przy czym mogą one być stosowane pojedynczo lub w mieszaninach. Stężenie substancji czynnej w roztworze powinno wynosić 1—20% wagowych.

Do środka według wynalazku mogą być również domieszane inne substancje biologicznie czynne. Tak na przykład, w celu rozszerzenia zakresu działania, oprócz wymienionych 5-amino-1,2-dwutiol-3-onów, środki według wynalazku mogą zawierać środki owadobójcze, inne związki grzybobójcze, bakterio-bójcze, grzybobójcze, bakterioostatyczne lub nicieniobójcze. Środki według wynalazku mogą również zawierać nawozy roślinne, pierwiastki śladowe itp.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach, w których części i procenty, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Aktywność substancji czynnej o wzorze podanym na rysunku do zarodników grzybków fitopatogenicznych oznacza się stosując test kiełkowania dla zarodników następujących rodzajów grzybków:

1. *Alternaria tenuis*,
2. *Botrytis cinerea*,
3. *Clasterosporium c.*,
4. *Coniothyrium dipl.*,
5. *Fusarium culmorum*,
6. *Mucor spec.*,
7. *Penicillium spec.*,
8. *Stemphylium cons.*

Na 2 szklane płytki o wymiarach 26×76 mm na-
nosi się po 1 cm³ 1%, 0,1% i 0,01% roztworu sub-
stancji czynnej w acetonie, po czym odparowuje się
rozpuszczalnik, otrzymując na płytkach równo-
mierną powłokę substancji czynnej. Płytki te
zaszczepia się zarodnikami wyżej wymienionych
grzybków i umieszcza w miseczkach, w temperatu-
rze pokojowej, w atmosferze prawie nasyconej parą

wodną. Po upływie 2—3 i 4—5 dni oblicza się za-
rodniki, które wykiełkowały. Wyniki podano w ta-
blicy 1, przy czym numery rubryk w tej tablicy
odpowiadają numerom wyżej podanych rodzajów
grzybków 1—8. Symbole, stosowane w tablicy 1 do
przedstawienia osiągniętych wyników, mają nastę-
pujące znaczenie:

- + co najmniej 90% zahamowanie kiełkowa-
nia, spowodowane przez pozostałość z 1 ml
1% roztworu acetonowego substancji
czynnej.
- ++ ten sam efekt, spowodowany pozostałością
z 1 ml 0,1% roztworu acetonowego sub-
stancji czynnej,
- +++ co najmniej 90% zahamowanie kiełkowa-
nia, spowodowane przez pozostałość z 1 ml
0,01% roztworu acetonowego substancji
czynnej,
- brak zahamowania kiełkowania przy wy-
mienionych wyżej stężeniach substancji
czynnej.

Tablica 1

Substancja czynna	1	2	3	4	5	6	7	8
4-chloro-5-dwumetyloamino-1,2-dwutiol-3-on	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
4-chloro-5-dwuetyloamino-1,2-dwutiol-3-on	++	++	++	++	++	++	++	++
4-chloro-5-β-hydroksyetyloamino-1,2-dwutiol-3-on	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
4-chloro-5-pirolidyno-1,2-dwutiol-3-on	++	++	++	++	++	++	++	++
4-chloro-5-piperydino-1,2-dwutiol-3-on	++	++	++	++	++	++	++	++
4-chloro-5-morfolino-1,2-dwutiol-3-on	+	—	++	++	+	+	+	+
4-chloro-5-heksametylenoimino-1,2-dwutiol-3-on	++	++	++	++	++	++	++	++
4,5-dwuchloro-1,2-dwutiol-3-on (znany).	—	—	—	—	—	—	—	—

Przykład II. Grzybobójcze działanie na roślinach zostało zbadane przez próby porównawcze na fasoli i ogórkach.

a) Liście rośliny fasoli (*Phaseolus vulgaris*) w stadium dwóch liści opryskano zawiesiną wodną, która zawierała 0,1% substancji czynnej. Zawiesinę otrzymano przez rozcieńczenie wodą 10% proszku do opryskiwania. Po wyschnięciu liście zakażono świeżą zawiesiną zarodników *Uromyces appendiculatus* i trzymano je w ciągu 1 dnia w wilgotnej komorze, a następnie w cieplarni.

b) Liście ogórka doniczkowego (*Consumis sativus*) potraktowano analogicznie jak opisano pod a) i następnie opryskano je świeżą zawiesiną zarodników *Erysiphe cichoracearum*, po czym wstawiono na 1 dzień do wilgotnej komory i następnie do cieplarni. Po upływie około 7 do 10 dni wyniki badań oceniono według następującej skali:

- 0 pełne działanie
- 1—9 słabnące działanie
- 10 brak działania
- X silne uszkodzenie liścia lub obumarcie rośliny.
- Wyniki te są podane w tablicy 2.

7
Tablica 2

Związek badany	Erysiphe cichorae.	Uromyces appendic.
4-chloro-5-dwumetyloamino- -1,2-dwutiol-3-on	0	0
4-chloro-5-pirolidyno-1,2- -dwutiol-3-on	1	2
4-chloro-5-piperydino-1,2-dwu- tiol-3-on	2	2
4-chloro-5-morfolino-1,2- -dwutiol-3-on	1	1
4-chloro-5-heksametylenoimino- -1,2-dwutiol-3-on	0	1
4-chloro-5-(N'-metylo)-piperazy- no-1,2-dwutiol-3-on	10	0
4-chloro-(N'-etoksykarbonylo)- -piperazyno-1,2-dwutiol-3-on	5	3
4-fenyl-5-chloro-1,2-dwutiol- -3-on (znany)	×	×
4-p-tolilo-5-chloro-1,2-dwutiol- -3-on (znany)	×	×
4,5-dwuchloro-1,2-dwutiol-3-on (znany)	10	10

Przykład III. W celu uzyskania skutecznej, szerokiej i długotrwałej ochrony przed zakażeniem pleśnią na przykład powierzchni pokrytej farbą, postępuje się w sposób następujący: 3 części substancji czynnej rozpuszcza się w 5 częściach mieszaniny dwumetyloformamidu i monometyloeteru glikolu etylenowego (1:1). Do otrzymanego roztworu dodaje się mieszając 87 części gotowej farby dyspersyjnej na bazie kopolimeru octanu poliwinylu i akrylanu etylu, po czym dodaje się 5 części wody i całość homogenizuje. Postępując w sposób analogiczny, lecz stosując 1 względnie 0,3 części substancji czynnej i odpowiednio 89 względnie 89,7 części farby dyspersyjnej, otrzymuje się dwie inne farby malarskie. Otrzymane w ten sposób farby, zawierające 3, 1 i 0,3% substancji czynnej, nakłada się na papier filtracyjny i nawietrza najpierw w ciągu 3 dni w temperaturze 20°C i następnie w ciągu 8 dni w temperaturze 65°C i wilgotności względnej 80—90%. Następnie z papieru tego wycina się okrągłe próbki o średnicy 2 cm i układa malowaną stroną do góry w szalkach Petriego, zawierających po 20 ml pożywki Sabouraud z maltozy i agaru, zainfekowanej zarodnikami *Pullularia pullulans*, *Paecylomyces varioti*, *Penicillium cyclopium* i *Candida albicans*, po czym hoduje się w ciągu 7 dni w temperaturze 28°C. W tablicy 3 podano stężenia substancji czynnej w farbie, przy których pleśń nie utworzyła się ani na górnej, ani na dolnej stronie próbki.

8
Tablica 3

Związek	<i>Pullularia pullulans</i>	<i>Paecylomyces varioti</i>	<i>Penicillium cyclopium</i>	<i>Candida albicans</i>
4-chloro-5-dwumetylo- amina-1,2-dwutiol- -3-on	≤ 0,3	3	1	1
4-chloro-5-pirolidyno- -1,2-dwutiol-3-on	≤ 0,3	1	1	3
4-chloro-5-piperydy- no-1,2-dwutiol-3-on	≤ 0,3	3	1	3
4-chloro-5-heksame- tylenoimino-1,2-dwu- tiol-3-on	≤ 0,3	1	1	0,3
4-fenyl-5-chloro-1,2- -dwutiol-3-on (znany)	> 3	> 3	> 3	> 3
4,5-dwuchloro-1,2- -dwutiol-3-on (znany)	> 3	> 3	> 3	> 3

Przykład IV. Materiały włókiennicze można wykończać nadając im bardzo odporne na pranie właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze w następujący sposób: 25 mg badanej substancji czynnej rozpuszcza się w 1 litrze eteru monometylowego glikolu etylenowego. Obgotowaną tkaninę bawełnianą (około 85 g/m²) zanurza się w tym roztworze i wyciska między walcami do pozostawienia 40% wilgotności. Osiągnięta przez to zawartość substancji czynnej na tkaninie wynosi 1% wagowy. Paski tkaniny zawiesza się na 5 minut w strumieniu pary wodnej i następnie suszy. Po tym paski pierze się 2 razy po 15 minut w roztworze 5 g mydła na 1 litr wody w temperaturze 40°C i 2-krotnie po 3 minuty płucze się w zimnej wodzie i suszy. Dla oceny skuteczności tego wykończenia służą niżej opisane próby.

a) Próba zahamowania

Z obrobionych w wyżej podany sposób pasków tkaniny wycina się do badania okrągłe próbki o średnicy 2 cm i wkłada do szalek Peteriego na pożywkę z agaru, którą w zwykły sposób zainfekowano

- A) *Staphylococcus aureus* S G 511
- B) *Escherichia coli* NTC 8196
- C) *Candida albicans*
- D) *Aspergillus niger* EMPA 1.

Szalki Peteriego zainfekowane A, B i C pozostawia się do wylegu na 24 godziny w temperaturze 37°C, zaś szalki zainfekowane D — na 3 dni w temperaturze 28°C.

Działanie substancji czynnej określa się przez obliczenie wyrosniętych zarodników lub kolonii na lub pod badaną próbką.

b) Próba zakopania w ziemi

Z tkanin obrobionych w sposób opisany wyżej wycina się okrągłe próbki o średnicy 4 cm i zakopuje w ziemi kompostowej, składającej się z 50% nawozu krowiego, 30% kompostu i 20% pias-

ku. Ziemia zawiera 30% wilgotności względnej i utrzymuje się ją w temperaturze 28°C. Po 10 dniach wykopuje się badane próbki, oczyszcza, kondycjonuje w temperaturze 24°C przy wilgotności względnej 65% i sprawdza ich wytrzymałość na przebicie. Wytrzymałość tkaniny wykopanej z ziemi porównuje się z wytrzymałością tkaniny przed jej zakopaniem i wyniki podaje w procentach.

c) Próba na płamę od wilgoci

Z tkaniny obrobionej w sposób opisany wyżej wycina się próbki o średnicy 8 cm i układa na wyjąłowane płytki z agaru Worth'a, które przygotowuje się w następujący sposób: 15 ml agaru Worth'a (Difco Manual, wydanie 9, str. 244) rozlewa się płasko w szalkach Petriego o średnicy 10 cm i pozostawia do zakrzepnięcia. Płytki przykryte badanymi próbkami zaszczebia się 0,5 ml zawiesiny zarodników, takich jak *Chaetomium globosum*, *Aspergillus niger* i *Frichoderma viride*. Szalki Petriego pozostawia się w temperaturze 28°C w ciągu 5 dni do wylęgania i następnie ocenia się porost grzybka pleśni.

Wyniki próby hamowania podano na tablicy 4a, stosując następujące symbole:

- + porost bakterii względnie grzybka na i pod badaną próbką
- badana próbka pozostaje wolna od porostu
- A *Staphylococcus aureus* S G 511
- B *Escherichia coli* NTC 8196
- C *Candida albicans*
- D *Aspergillus niger* EMPA 1

Tablica 4a

Związek badany	A	B	C	D
4-chloro-5-piperydino-1,2-dwutiol-3-on	—	—	—	—
4-chloro-5-pirolidino-1,2-dwutiol-3-on	—	+	—	—
4-fenylo-5-chloro-1,2-dwutiol-3-on (znany)	+	+	+	+
4,5-dwuchloro-1,2-dwutiol-3-on (znany)	+	+	+	+

Wyniki prób zakopania w ziemi i prób na płamę od wilgoci podano w tablicy 4b, stosując następujące symbole:

- + plamy od wilgoci i porost pleśni
- wolny od plam od wilgoci i pleśni

Tablica 4b

Związek badany	Wytrzymałość na przebicie w %%	Test plamy od wilgoci
4-chloro-5-piperydino-1,2-dwutiol-3-on	100	—
4-fenylo-5-chloro-1,2-dwutiol-3-on (znany)	0	+
4,5-dwuchloro-1,2-dwutiol-3-on (znany)	0	+

Przykład V. Środek do rozpylania

Do wytwarzania a) 10% i b) 2% środka do rozpylania stosuje się następujące składniki:

a) 10 części 4-chloro-5-dwumetyloamino-1,2-dwutiol-3-onu

5 części wysoko zdyspergowanej krzemionki
85 części talku

b) 2 części 4-chloro-5-heksametylenoimino-1,2-dwutiol-3-onu

1 część wysoko zdyspergowanej krzemionki
97 części talku

Wyżej wymienione substancje czynne wraz z nośnikami dokładnie miesza się i miele. Otrzymane w ten sposób grzybobójcze środki do rozpylania służą do traktowania ziemi grządek siewnych lub do opylania roślin.

Przykład VI. Środek do bejcowania (zaprławiania)

Do wytwarzania a) 10% i b) 60% środka do bejcowania stosuje się następujące składniki:

a) 10 części 4-chloro-5-dwumetyloamino-1,2-dwutiol-3-onu

5 części ziemi okrzemkowej
1 część płynnej parafiny

84 części talku

b) 60 części 4-chloro-5-morfolino-1,2-dwutiol-3-onu

15 części ziemi okrzemkowej
1 część płynnej parafiny

24 części talku.

Substancję czynną z wymienionymi nośnikami i parafiną jako środkiem dyspergującym miesza się dokładnie w mieszalniku i na koniec miele. Otrzymany w postaci proszku środek służy do zaprawiania różnego rodzaju materiału siewnego.

Przykład VII. Granulaty

a) 2,5 części 4-chloro-5-N'-etoksykarbonylo/-piperazyno-1,2-dwutiol-3-onu

2,5 części ziemi okrzemkowej

5 części glikolu polietylenowego

89,3 części grys wapiennego (o średnicy 0,4—0,8 mm)

0,7 części krzemionki

b) 5 części 4-chloro-β-hydroksyetyloamino-1,2-dwutiol-3-onu

1,5 — części ziemi okrzemkowej

0,5 części eteru cetylopiliglikodowego

87,0 części grys wapiennego

5,0 części ziemi okrzemkowej

Grys wapienny impregnuje się glikolem polietylenowym względnie eterem cetylopiliglikolowym i następnie miesza się z substancją czynną ziemią okrzemkową i krzemionką. Otrzymane granulaty nadają się szczególnie do dezynfekcji ziemi grządek siewnych.

Przykład VIII. Proszek do opryskiwania

Do wytwarzania a) 25% b) i c) 50% i d) 10% proszku do opryskiwania stosuje się następujące składniki:

a) 25 części 4-chloro-5-morfolino-1,2-dwutiol-3-onu

25 części ziemi okrzemkowej

2 części siarczanu eteru heksadecyloglikolowego

1 część laurylosulfonianu sodowego

7 części ligninosulfonianu sodowego

40 części kaolinu

- b) 50 części 4-chloro-5-(N-metylo)-piperazyno-1,2-dwutiol-3-onu
 3 części soli sodowej oleilometylotauryny
 2 części larylosulfonianu sodowego
 5 części ligninosulfonianu sodowego
 2 części mieszaniny kaolinu i alkoholu poliwinylowego (1:1)
 38 części krzemionki (strącanej)
- c) 50 części 4-chloro-5-pirolidyno-1,2-dwutiol-3-onu
 15 części ziemi okrzemkowej
 10 części ligninosulfonianu sodowego
 5 części soli sodowej kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego
 20 części kaolinu
- d) 10 części 4-fenilo-5-morfolino-1,2-dwutiol-3-onu
 10 części ligninosulfonianu sodowego
 2 części drobno zmielonej mieszaniny kaolinu i alkoholu poliwinylowego (1:1)
 10 części ziemi okrzemkowej
 38 części kaolinu
 30 części kredy Champagne.

Wymienione substancje biologiczne czynne wraz z nośnikami i środkami dyspergującymi miesza się i miało miele. Otrzymuje się proszek do opryskiwania o doskonałej zwilżalności i zdolności unoszenia się w powietrzu. Z takich proszków do opryskiwania można z wodą otrzymać zawiesinę o każdym pożądanym stężeniu substancji czynnej. Zawiesiny te służą do traktowania kultur roślin. Mogą być również stosowane do impregnacji różnego rodzaju materiałów organicznych.

Przykład IX. Koncentraty emulsyjne

Do wytwarzania a) 5%, b) 10% i c) 15% koncentratu emulsyjnego stosuje się następujące składniki:

- a) 5 części 4-chloro-5-(N'-etoksykarbonylo)-piperazyno-1,2-dwutiol-3-onu
 40 części dwumetyloformamidu
 50 części nafty (temperatura wrzenia 230—270°C)
 5 części emulgatora kombinowanego, składającego się z soli Ca kwasu dodecylobenzenosulfonowego i produktu kondensacji tlenku etylenu z olejem rycynowym na przykład „Emullat WK”, wytwórca Union Chimique Belge, Sp. Akc. Bruksela.
- b) 10 części 4-chloro-5-benzyloamino-1,2-dwutiol-3-onu
 35 części dwumetyloformamidu
 50 części nafty (temperatura wrzenia 230—270°C)
 5 części kombinowanego emulgatora składającego się z soli Ca kwasu dodecylobenzenosulfonowego i produktu kondensacji tlenku etylenu z olejem rycynowym, na przykład „Emullat WK”, wytwórca Union Chimique S.A. Bruksela.

- c) 15 części 4-chloro-5-piperydino-1,2-dwutiol-3-onu
 27 części dwumetyloformamidu
 53 części nafty (temperatura wrzenia 230—270°C)
 5 części kombinowanego emulgatora składającego się z soli Ca kwasu dodecylobenzenosulfonowego i produktu kondensacji tlenku etylenu z olejem rycynowym, na przykład „Emullat WK”, wytwórca Union Chimique S.A., Bruksela.

Substancję czynną rozpuszcza się w naftie względnie w dwumetyloformamidzie i roztwór ten dodaje się do kombinowanego emulgatora. Otrzymuje się koncentraty emulsyjne, które mogą być rozcieńczone wodą do każdego pożądanego stężenia. Takie emulsje nadają się do traktowania kultur roślin i do impregnacji organicznych materiałów, jak materiały włókiennicze, drewno, skóra, tworzywa sztuczne itp.

Jako substancje biologiczne czynne oprócz wymienionych w przykładach V do IX mogą być jeszcze stosowane poniższe związki:

- 4-chloro-5-benzyloamino-1,2-dwutiol-3-on (temperatura topnienia 141°C)
 4-chloro-5-metyloamino-1,2-dwutiol-3-on (temperatura topnienia 62°C)
 i 4-chloro-5-n-dodecyloamino-1,2-dwutiol-3-on (temperatura topnienia 168°C)

Zastrzeżenie patentowe

Srodek grzybobójczy i bakteriobójczy, **znamienny** tym, że w mieszaninie z odpowiednimi nośnikami i/lub środkami dyspergującymi zawiera jako substancję czynną co najmniej jeden 5-amino-1,2-dwutiol-3-on o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R_1 i R_2 oddzielnie oznaczają atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1—14 atomach węgla, albo R_1 i R_2 wraz z sąsiednim atomem azotu oznaczają resztę heterocykliczną o 5—7 członach, ewentualnie podstawioną, a R_3 oznacza atom chlorowca lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony niższym rodnikiem alkilowym.

