



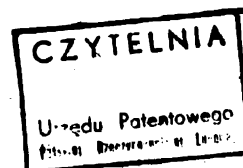
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.07.76 (P. 207949)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono 30.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979



Int. Cl.² A01N 9/02

Twórcy wynalazku: Janina Joanna Miernik, Janusz Świętosławski,
Tadeusz Sułko, Edmund Bakuniak, Barbara Nocoń-
-Kurowska, Maria Szypulska, Zofia Zimińska

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

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy, który zawiera do zwalczania chorób roślin wywołanych przez grzyby pasożytnicze.

Do zwalczania chorób roślin wywołanych przez grzyby pasożytnicze stosowanych 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 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 jednocześnie 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.

Znanych jest wiele mieszanin substancji grzybobójczych stosowanych jako zaprawy np. mieszaniny karbendazymu z tiuramem, z opisu patentowego polskiego 80 627, mieszaniny karboksyny z 8-hydroksychinolinionem miedziowym i 2,4,5-tróchlorofenolanem miedzi z opisu patentowego polskiego nr 83 072, jak również środki zawierające jako substancję czynną sole 8-hydroksychinoliny i substancje grzybobójcze z grupy oksatiin (karboksyna, oksykarboksyna i inne z opisu patentowego 62 632 i innych).

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.

Środki powyższe pomimo, że są lub mogą być stosowane jako środki grzybobójcze szczególnie jako zaprawy nasienne najczęściej nie zwalczają wszystkich grzybów pasożytniczych — np. mieszaniny karbendazymu z tiuramem nie zwalczają grzybów główniowych lub mieszaniny zawierające

Tablica I
Strefa wzrostu liniowego grzybnii (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.	Karboksyna (znana)	15,0	0	0	2,8	4,2	6,8	7,0	15,0	15,0	15,0	15,0
2.	Kompleks	15,0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,0	10,8
3.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1 : 1 (nieznany)	15,0	0	0	0	0	0	0	7,0	8,6	10,0	10,0
4.	Kompleks + karboksyna w stosunku 2 : 1 (nieznany)	15,0	0	0	0	0	0	0	0	0	7,0	10,0
5.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1 : 2 (nieznany)	15,0	0	0	0	0	0	0	1,4	7,0	10,0	10,0

Tablica II
Strefa wzrostu liniowego grzybnii (w mm) charakteryzująca działania grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Alternaria tenuis*

L.p.	Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm										
			250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9	0,4	0,2
1.	Karboksyna (znana)	17,0	9,2	15,0	16,0	17,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
2.	Kompleks	17,0	0	15,0	0	0	0	0	0	8,0	10,0	18,0	20,0
3.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1 : 1 (nieznany)	17,0	0	0	0	0	0	0	0	7,0	10,0	13,2	15,8
4.	Kompleks + karboksyna w stosunku 2 : 1 (nieznany)	17,0	0	0	0	0	0	0	0	4,2	7,0	7,8	10,0
5.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1 : 2 (nieznany)	17,0	0	0	0	0	0	0	0	7,6	8,8	10,0	12,0

2,4,5-trójklorofenolan miedziowy muszą być stosowane w zbyt dużych dawkach substancji czynnej, co nadmiernie chemizuje środowisko glebo-

we. Nieoczekiwanie stwierdzono, że środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną mieszaninę związku o wzorze 1, w którym $n=0$ lub $n=1$ lub 2 a zwłaszcza karboksynę ze związkiem o wzorze ogólnym 2 stanowiącym sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym zwany dalej „kompleksem” 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 powierzchniowoczynne oraz znane substancje odstraszające ptaki lub zwalczające owady, a także substancje wzrostowe i inne fungicydy.

W badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych na następujących grzybach testowych: *Fusarium culmorum*, *Rhizoctonia solani*, *Phoma betae*, *Alternaria tenuis* i *Ophiobolus graminis* według metody hamowania liniowego wzrostu grzybni polegającej na dodawaniu określonych stężeń substancji czynnej do pożywki agarowej, a następnie zakażaniu punktowym „pożywki” odpowiednim grzybem testowym, stwierdzono w wielu przypadkach wzmożone działanie środka według wynalazku.

W tablicy I zestawiono wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie *Ophiobolus graminis* porażającym pszenicę. Działania samego kompleksu na tego grzyba było bardzo efektywne, ponieważ hamował on rozwój grzybni nawet przy stężeniu 0,9 ppm. Natomiast karboksyna działała tu słabiej. Dopiero 62,5 ppm było w pełni efektywne. Najlepsze efekty uzyskano w mieszaninie kompleksu z karboksyną sporządzoną w stosunku 1:2, w którym przy stężeniu wynoszącym 0,9 kompleks znajdował się w stężeniu 0,6 ppm. Mo-

zna więc odnotować pewną poprawę działania przy jednocześnie ogólnym bardzo wysokim efekcie.

W tablicy II przedstawiono rezultaty badań środka według wynalazku na grzybie testowym *Alternaria tenuis*. Sam kompleks działał tu z bardzo wysoką efektywnością hamując rozwój grzyba już przy stężeniu 3,9 ppm. Karboksyna działała słabo nawet przy stężeniu 250 ppm, działanie jej nie było efektywne. Zastosowanie mieszanin we wszystkich badanych proporcjach dawało pewną efektywność działania przy stężeniu obu substancji 3,9 ppm, w którym najniższy udział kompleksu wynosi 1,3 ppm (kompozycja ostatnia w tablicy II), a więc był niższy niż pierwsze nieefektywne stężenie samego kompleksu — 1,9 ppm. Można w tym przypadku odnotować pewne synergetyczne działanie mieszaniny kompleksu z karboksyną przy ogólnym bardzo wysokim efekcie.

W tablicy III zestawiono rezultaty działania środka według wynalazku na grzybie *Rhizoctonia solani* atakującym bulwy ziemniaczane. Sam kompleks praktycznie nie działał na ten grzyb, ponieważ stężenie 125 ppm a nawet jak wiadomo z innych badań 1000 ppm było nieefektywne. Karboksyna działała na poziomie 31,2 ppm. Mieszaniny tych dwu substancji czynnych były efektywne przy poziomie 31,2 ppm (stosunek 1:1) oraz w dwu pozostałych stosunkach przy poziomie 62,5 ppm. W najkorzystniejszym przypadku (mieszanina w stosunku 1:1) udział efektywnego składnika — karboksyny w mieszaninie tej wynosił 15,6 ppm a więc był dwukrotnie niższy niż przy zastosowaniu samej karboksyny. Ogólnie działanie obustronnie czynnych było niższe niż w dwu poprzednich przypadkach, jednakże i tu zaobserwowano efekt synergetyczny. „—” oznacza, że tego stężenia w tym teście nie badano.

W tablicy IV zestawiono rezultaty badań środka według wynalazku na grzybie *Phoma betae* porażającym siewki buraków. Zarówno kompleks jak i karboksyna zastosowane pojedynczo działały słabo.

Tablica III

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

L.p.	Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm					
			125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1.	Karboksyna (znana)	36,0	0	0	0	6,0	10,0	15,0
2.	Kompleks	36,0	15,0	18,6	20,0	22,0	23,8	27,0
3.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1:1 (nieznany)	36,0	0	0	0	10,0	12,0	15,0
4.	Kompleks + karboksyna w stosunku 2:1 (nieznany)	36,0	0	0	6,0	11,0	12,4	20,0
5.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1:2 (nieznany)	36,0	0	0	5,0	7,6	11,2	15,0

Tablica IV
Strefa wzrostu liniowego grzybni (w mm) charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na Phoma betae

L.p.	Substancja czynna	Kontrola (bez środku)	Stężenie w ppm								
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1.	Karboksyna (znany)	26,6 35,0	6 0 —	3 0 —	10,4 —	12,0 10,0	13,8 12,0	16,0 15,0	— 18,0	— 22,0	— 23,0
	Kompleks	26,6 35,0	0,0 —	4 2 —	7,0 —	7,0 8,0	10,0 10,8	10,0 12,0	— 15,0	— 12,0	— 22 0
3.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1 : 1 (nieznany)	35,0	—	—	—	0,0	0,0	7,0	10,0	12,0	15,0
4.	Kompleks + karboksyna w stosunku 2 : 1 (nieznany)	35,0	—	—	—	0,0	0,0	10,0	12,0	15,0	20,0
5.	Kompleks + karboksyna w stosunku 1 : 2 (nieznany)	35,0	—	—	—	0,0	0,0	7,0	10,0	12,0	15,0

Strefa wzrostu liniowego grzybni (w mm) charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Fusarium culmorum*

Tablica V

L.p.	Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm								
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1.	Karboksyna (znany)	47,5	4,2	7,0	10,0	12,0	14,0	17,5	22,0	25,0	30,0
2.	Kompleks	47,5	0,0	0,0	4,2	7,0	8,9	11,0	15,0	20,0	25,0
3.	Kompleks + karboksyna stosunek 1 : 1 (nieznany)	47,5	0 0	0,0	0,0	7,0	8,9	11,4	17,0	22,0	23,0
4.	Kompleks + karboksyna stosunek 2 : 1 (nieznany)	47,5	0 0	0,0	0,0	7,0	9,1	11,6	15,0	20,0	22,0
5.	Kompleks + karboksyna stosunek 1 : 2 (nieznany)	47,5	0,0	0,0	0,0	7,0	8,0	9,7	13,8	18,0	27,0

Przy zastosowaniu mieszanin odnotowano bardzo wysoki efekt synergetyczny, ponieważ efektywne stężenie środka według wynalazku wynosiło tylko 62,5 ppm, niezależnie od proporcji obu substancji czynnych.

W tablicy V zestawiono działanie środka według wynalazku na grzyba *Fusarium culmorum* — przedstawiciela rodzaju atakującego wiele gatunków roślin uprawnych i wywołującego tak zw. zgorzel siewek. Zastosowane same substancje działały bardzo słabo — kompleks 1000 do 500 ppm a karboksyna nie działa w ogóle.

Mieszaniny obu substancji były skuteczne w stężeniach 250 ppm, co dowodzi wprawdzie synergetycznego działania, jednakże zastosowane efektywne stężenie jest jeszcze wysokie.

5 W tablicy VI przedstawiono efekt działania środka według wynalazku zastosowanego na groźnego grzyba *Helminthosporium gramineum* wywołującego pasiałość liści jęczmienia. Sam kompleks działał efektywnie przy stężeniu 125 ppm, natomiast nie stwierdzono działania karboksyny. Mieszaniny zastosowane we wszystkich badanych stosunkach były efektywne przy stężeniu 31,2 ppm manifestując jednocześnie wysoki efekt synergetyczny.

Tablica VI

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

L.p.	Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm					
			125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1.	Karboksyna (znany)	37,0	7,0	8,2	10,0	12,6	20,0	22,0
2.	Kompleks	37,0	0,0	8,0	10,0	12,0	17,0	20,0
3.	Kompleks + + karboksyna stosunek 1:1 (nieznany)	37,0	0,0	0,0	0,0	10,0	12,0	15,0
4.	Kompleks + + karboksyna stosunek 2:1 (nieznany)	37,0	0,0	0,0	0,0	10,0	12,6	18,0
5.	Kompleks + + karboksyna stosunek 1:2 (nieznany)	37,0	0,0	0,0	0,0	8,8	11,2	15,0

Tablica VII

Skuteczność środka w % charakteryzująca działanie grzybobójcze środka według wynalazku badanego na *Ustilago nuda*

L.p.	Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm					
			1,00	0,50	0,25	0,12	0,06	0,03
1.	Karboksyna (znany)	0,0	100,0	100,0	78,5	67,4	51,9	4,4
2.	Kompleks	0,0	90,1	80,5	62,1	55,8	21,5	16,1
	Kompleks + + karboksyna stosunek 1:1 (nieznany)	0,0	100,0	96,1	94,1	90,5	51,1	39,1
4.	Kompleks + + karboksyna stosunek 2:1 (nieznany)	0,0	100,0	95,6	74,1	66,9	30,4	24,4
5.	Kompleks + + karboksyna stosunek 1:2 (nieznany)	0,0	100,0	100,0	100,0	92,0	74,9	60,2

W tablicy VII zestawiono wyniki badań środka według wynalazku na groźnym grzybie *Ustilago nuda* przedstawicieli wielu gatunków wywołujących choroby zbóż zwane głowniami. Badania przeprowadzono następująco: do pożywki agarowej dodawano określone stężenie środka a następnie na zastygniętą pożywkę wycinano krążki agaru z preparatami i umieszczano w szalkach Petriego uprzednio wyłożonych wilgotną bibułą. Na krążki agarowe nakładano chlamydospory głowni pobrane z porażonych roślin jęczmienia.

Po inkubacji w odpowiednich warunkach określano % skuteczności działania środka. Odnotowano wysoką 100% skuteczność karboksyny przy stężeniu 0,5 ppm oraz mieszaniny kompleksu z karboksyną sporządzonych w stosunku 1:2. Ta kompozycja działała wysoce efektywnie w stężeniu 0,25 ppm wykazując efekt synergetyczny.

Jak wynika z tablic I—VII 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 lecz 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 etyle-

nowy, oleje mineralne oraz środkami powierzchniowo-czynnymi, emulgatorami, dyspegatorami i zwilżaczami takimi jak sole amonowe albo sole metali alkalicznych lub ziem alkalicznych kwasów ligninosulfonowych, pochodne alkilo- lub arylosulfonowe, pochodne N-metylotauryny albo produkty addycji tlenku etylenu do alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych albo wyższych amin aromatycznych lub alifatycznych. Do preparatów handlowych można wprowadzać również inne dodatki takie jak środki buforujące, zagęszczające, zwiększające przyczepność lub przeciwpieniące albo barwniki.

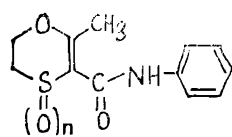
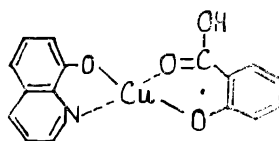
Preparaty handlowe mogą zawierać również znane substancje odstraszające ptaki lub znane środki owadobójcze, a także substancje wzrostowe i inne fungicydy.

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

Przykład. 300 g technicznej karboksyny i 150 g technicznej soli kompleksowej 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym po przeliczeniu na substancję 100% miesza się w gniotowniku obiegowym z 20 g alfenolu 8 i 50 g kłutanu 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 45% zaprawę zawieszinową.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy zawierający substancje czynną oraz stały lub ciekły nośnik, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę związku o wzorze ogólnym 1, w którym $n = 0$ lub 1 lub 2 ze związkiem o wzorze ogólnym 2 stanowiącym sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym.

wzór 1wzór 2