



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

245774

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 55/06

(22) Přihlášeno 06 07 82

(21) [PV 5160-82]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 06 07 81
(81 13249) Francie

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 12 87

(72)

Autor vynálezu

MULLER BERNARD, ST. GERMAIN-EN-LAYE, PIAT RENÉ,
BOIS-GUILLAUME, RENSING CORNELIS, OISSEL, TRAJIN JEAN-PAUL,
ROUEN (Francie)

(73)

Majitel patentu

F. HOFFMANN — LA ROCHE & CO., AKTIENGESELLSCHAFT, BASILEJ
(Švýcarsko)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

2

Fungicidní prostředek, zejména k ochraně osiva, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě a dále popřípadě obsahuje 0,1 až 20 % hmotnostních inhibitoru hydratace stabilizujícího β' -formu 8-hydroxychinolinátu měďnatého zvoleného ze skupiny tvořené lignosulfonovou kyselinou a lignosulfonáty, 8-hydroxychinolinsulfonovou kyselinou, halogenovanými deriváty 8-hydroxychinolinsulfonové kyseliny, zejména 7-jod-8-hydroxychinolinsulfonovou kyselinou, a jejich solemi a polyvinylalkoholem.

Podle vynálezu se účinná β' -forma 8-hydroxychinolinátu měďnatého připravuje tím, že se na adiční sůl 8-hydroxychinolinu s kyselinou působí měďnatou solí ve vodě, přidá se báze, například amoniak, až k dosažení hodnoty pH mezi 2 a 9, výhodně mezi 2 a 3,5, vzniklá sraženina se odělí a takto oddělená sraženina se dehydratuje při teplotě mezi 40 a 200 °C, výhodně mezi 80 a 140 °C.

Předložený vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku β' -formu 8-hydroxychinolinátu měďnatého (common name oxin Cu). Dále se vynález týká způsobu výroby účinné složky, jakož i jejího použití jako fungicidně účinné látky a antibakteriálně účinné látky, zejména k ochraně osiva.

Je již dlouho známo, že 8-hydroxychinolinát měďnatý, tj. komplex dvojmocné mědi s 8-hydroxychinolinem, má biocidní vlastnosti. Tato látka se používá zejména jako fungicid při ošetřování osiva obilnin.

Tato látka má různé výhody, zejména pak tu, že není dráždivá a při její manipulaci neexistují žádné zvláštní problémy, je jen velmi slabě toxická, prakticky není těkavá a je velmi stálá.

S ohledem na tyto vlastnosti je tudíž tato látka vhodná zejména k použití v oblasti ochrany rostlin proti jejich chorobám.

8-hydroxychinolinát měďnatý, který se nachází na trhu, má zvláště zajímavý účinek proti fusariosám, proti septoriase a proti obilné sněti; jeho účinek proti helminthosporiose je však jen velmi slabý.

Účelem předloženého vynálezu bylo nalézt látku, která by v sobě spojovala zajímavé vlastnosti 8-hydroxychinolinátu měďnatého se zvýšenou účinností a větším spektrem účinku.

Nyní bylo zjištěno, že taková látka není představována deriváty 8-hydroxychinolinátu měďnatého, nýbrž samotným 8-hydroxychinolinátem měďnatým. Již z publikací Palenika, Acta Cryst., 1964, 17 [6], 687—95, a Suito, Arakawa, Kobayashi, Kolloid-z. z. Polym., 1966, 212 (2), 155—161 je známo, že 8-hydroxychinolinát měďnatý je polymorfní sloučeninou, tj., že tato sloučenina se vyskytuje v různých krystalických formách.

Dosud bylo zjištěno sedm krystalických forem 8-hydroxychinolinátu měďnatého, tj. formy α , α' , β , β' , β'' , γ a γ' . Formy α , α' , γ a γ' mohou být posuzovány jako čistě laboratorní kuriozity, zatímco β -forma je za normálních okolností a při obvyklém použití nejstabilnější formou. V souhlase s tím je to také tato β -forma, ve které se 8-hydroxychinolinát měďnatý používá a ve které se uplatňuje její účinek.

Nyní se překvapivě ukázalo, že β' -forma, která se pokládá za nestabilní, a která představuje přechodnou formu mezi β -formou, která je stabilní za normálních podmínek, a β'' -formou, která je stabilní při vysokých teplotách, má účinnostní spektrum, které je mnohem širší než spektrum β -formy a kromě toho je jako fungicidně účinná látka také ještě účinnější než β -forma.

Předmětem předloženého vynálezu je fungicidní prostředek, zejména k ochraně osiva, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje 8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě a dále popřípadě obsahuje 0,1 až 20 % hmotnostních inhibitorů hydra-

tace stabilizujícího β' -formu 8-hydroxychinolinátu měďnatého zvoleného ze skupiny, která je tvořena lignosulfonovou kyselinou a lignosulfonáty, 8-hydroxychinolinsulfonovou kyselinou, halogenovanými deriváty 8-hydroxychinolinsulfonové kyseliny, zejména 7-jod-8-hydroxychinolinsulfonovou kyselinou, a jejich solemi a polyvinylalkoholem.

Dále bylo ještě třeba nalézt způsob, pomocí kterého by byla možná výroba této β' -formy 8-hydroxychinolinátu měďnatého, jakož i výroba stabilních prostředků. V přítomnosti vlhkosti a zejména ve vodném prostředí přechází totiž β' -forma na β -formu.

Podle předloženého vynálezu se 8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě vyrábí tím, že se

- a) na adiční sůl 8-hydroxychinolinu s kyselinou působí měďnatou solí ve vodě,
- b) přidá se báze, například amoniak, až k dosažení hodnoty pH mezi 2 a 9, výhodně mezi 2 a 3,5,
- c) vzniklá sraženina se oddělí a
- d) takto oddělená sraženina se dehydratuje při teplotě mezi 40 a 200 °C, výhodně mezi 80 a 140 °C.

8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě je sloučeninou vzorce $(C_8H_6ON)_2Cu$, která se vyskytuje ve formě olivově zelené pevné látky, která je silně elektrostatická a která má vláknitou mikrostrukturu.

Čáry rentgenové difrakce v desítkové stupnici jsou: $\{2\theta\} = 7,15; 11,95; 13; 14,7$.

Na rozdíl od převážné většiny organických sloučenin, které se v čistém stavu získávají pomocí fyzikálních čistících metod, jsou fyzikálněchemické charakteristiky chelátů 8-hydroxychinolinu a zejména chelátů dvojmocné mědi zcela určeny: kvalitou použitých výchozích látek, složením reakčních komponent a reakčními podmínkami, včetně promývání a dehydratace.

Reakce probíhá ve vodné fázi, přičemž ve stupni a) reaguje výhodně volný roztok síranu měďnatého s vodným roztokem síranu 8-hydroxychinolinu, přičemž se posléze uvedená sloučenina používá v mírném nadbytku nad stechiometrický poměr (například v nadbytku menším než 5 molárních procent).

Tato reakce se provádí výhodně při teplotě pod 40 °C, zejména pod 20 °C a nad 0 °C, například při teplotě 10 °C.

Acidita resultující z této reakce se neutralizuje in situ pomocí báze při stejné teplotě. Pro tento účel se používá výhodně amoniaku, i když se mohou používat také i jiné báze, jako například hydroxidy alkalických kovů nebo hydroxidy kovů alkalických zemí nebo organické báze.

Hodnota pH na konci reakce má rozhodou-

její význam, vzhledem k tomu, že nastavením této hodnoty pH na 2,0 až 3,5, zejména na 2,5 až 2,8, se lze zbavit nejen 8-hydroxychinolinu, který vzniká při neutralizaci soli 8-hydroxychinolinu, nýbrž i valné části 8-hydroxychinolinátů jiných kovů, které jsou přítomny v reakčních složkách (železo, nikl, vápník, hořčík).

Dehydratační stupeň d) se provádí výhodně při teplotě mezi 60 a 160 °C po dobu 120 minut až 0,5 sekundy, zejména po dobu 20 minut až 0,5 sekundy při teplotě mezi 80 a 140 °C, přičemž se přirozeně při vyšší teplotě reakční doba odpovídajícím způsobem zkracuje. Jestliže je 8-hydroxychinolinát měďnatý ve své β' -formě vystaven zvýšené teplotě příliš dlouhou dobu, přeměňuje se na β' -formu, která se opět při teplotě místnosti mění na stabilní β -formu. Tak se například po 275 hodinách při teplotě 30 °C v přítomnosti vody přemění 80 % z této β' -formy na β -formu.

β' -forma 8-hydroxychinolinátu měďnatého; získaná podle shora uvedených údajů, obsahuje méně než 1 % nečistot, což je s ohledem na její použití v oboru ochrany rostlin proti chorobám zvláště zajímavé.

Jak již bylo uvedeno; mění se β' -forma 8-hydroxychinolinátu měďnatého v přítomnosti vody na β -formu. 8-hydroxychinolinát měďnatý se však ve většině případů aplikace používá ve vodném prostředí, zejména ve formě koncentrovaných nebo zředěných vodných suspenzí. To by mělo přirozeně za následek velmi rychlou přeměnu β' -formy na β -formu.

Aby bylo možné pohodlně používat 8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě je třeba mít k dispozici prostředky, například prášky převoditelné na kapalnou formu nebo vodné suspenze, které se mohou bez problémů skladovat a které se mohou alespoň 24 hodin před jejich použitím zředit, aniž by se snižovala jejich účinnost.

Fungicidní prostředek podle předloženého vynálezu obsahuje tudíž popřípadě inhibitor hydratace, který zabrání hydrataci β' -formy 8-hydroxychinolinátu měďnatého.

Jako takovéto inhibitory hydratace pro β' -formu 8-hydroxychinolinátu měďnatého lze uvést lignosulfonovou kyselinu a lignosulfonáty, které mají povrchově aktivní, dispergační a stabilizační vlastnosti.

Tyto stabilizátory se mohou obecně vyznačovat tím, že mají na straně jedné určitý pufrující účinek a že na straně druhé obsahují funkční skupiny, zejména OH nebo/a NH_2 nebo/a SO_3H , které jsou schopny vytvářet slabé vazby s atomem mědi. Jako inhibitory hydratace lze tudíž zejména uvést: sulfoxin, tj. 8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinu, a jeho soli, jakož i halogenované deriváty sulfoxinu, zejména 7-jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinu a její soli.

Dále mají vysloveně stabilizační účinek a inhibují také částečně hydrataci β' -formy ještě také polyvinylalkohol jakož i další lát-

ky, které rovněž přispívají ještě ke zvýšení adhezí suspenzí, které byly vyrobeny za jejich použití.

Koncentrace látek, které se používají jako stabilizátory, závisí na druhu těchto látek a také na druhu vyráběných prostředků. Obecně se může koncentrace těchto stabilizačních látek pohybovat mezi 0,1 a 20 procenty hmotnostními.

Jako příklady složení prostředků podle vynálezu lze uvést:

Prostředek pro ošetřování nadzemních částí rostlin, který je použitelný ve formě zředěné vodné suspenze:

8-hydroxychinolinát měďnatý	
v β' -formě	50 %
natriumpolynaftylmethansulfonát	2 %
natriumlignosulfonát	3 %
sulfoxin (8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina)	1 %
uhlíčitán vápenatý (křída)	19 %
kaolin	25 %

Kombinovaný prostředek pro ošetřování osiva, který je použitelný ve formě vodné koncentrované suspenze:

8-hydroxychinolinát měďnatý	
v β' -formě	15 %
lindan	25 %
anthrachinon	25 %
natriumpolynaftylmethansulfonát	1 %
sulfoxin	0,2 %
kaolin	14,8 %
uhlíčitán vápenatý (křída)	10 %
polyvinylalkohol	5 %
rouge 53-1	4 %

Prostředek pro ošetřování nadzemních částí rostlin, který je použitelný ve formě zředěného vodného roztoku:

8-hydroxychinolinát měďnatý	
v β' -formě	400 g
natriumpolynaftylmethansulfonát	15 g
natriumlignosulfonát	25 g
sulfoxin	10 g
ethylenglykol	50 g
koloidní silikagel	25 g
protipěnový silikonový přípravek	2 g
polysacharid	2 g
voda	do 1 litru.

8-hydroxychinolinát měďnatý je poměrně měkkou a snadno roztíratelnou látkou a může se flučením nebo roztíráním převádět na jemné částice, které jsou při pozorování v optickém mikroskopu pod hranicí zjištělosti, tj. v rozsahu mezi 10^{-4} a 10^{-5} cm. Pro takovéto rozměňování se může používat všech druhů rozměňovacích strojů, které umožňují ultramikronizaci, zejména paprskových mikronizačních zařízení (vzduch, pára). Výhodně se pro toto rozměňování

používá kulových mlýnů s horizontální nebo vertikální osou, přičemž je materiál, který se má rozmělnovat, přítomen ve formě vodné suspenze, jejíž koncentrace vztaženo na 8-hydroxychinolinát měďnatý se pohybuje mezi 1 a 80 %, výhodně mezi 20 a 50 %. Jestliže se například používá kulových mlýnů s kuličkami o průměru 1,5 mm, pak se získá prakticky koloidní roztok. Při tomto rozmělnování se účelně přidávají všechny pomocné látky, které jsou nutné ke zvýšení stability, jakož i další pomocné látky, které podporují mikronizaci.

Předložený vynález se týká také použití 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě, přičemž tento 8-hydroxychinolinát měďnatý obsahuje výhodně méně než 1 % nečistot, jako fungicidního prostředku a jako antibakteriálního prostředku, zejména k ochraně rostlin a osiva. Tato látka se však může používat také k ochraně krmiv, usní, celulóзовých materiálů, jako například papíroviny, dřeva, barev, klíčů, tkanin a také k ochraně uhlovodíků.

Následující příklady blíže ilustrují výrobu a použití 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě.

Příklad 1

Výroba polymorfní β' -formy $(C_9H_6ON)_2Cu \cdot 2H_2O$

Při teplotě 10 °C se k roztoku 142 g (0,5688 mol) pentahydrátu síranu měďnatého v 1 200 ml vody během 30 minut přidá za energického míchání roztok 232,11 g (0,5688 mol + 0,5 %) 8-hydroxychinolinsulfátu v 1 000 ml vody. Ihned po přidání první kapky roztoku 8-hydroxychinolinsulfátu se objeví 8-hydroxychinolinát měďnatý ve formě jemně zelené pevné látky a pod mikroskopem je možno pozorovat přechod na polymorfní formy $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$.

Tato reakce není exothermní. Za dodržování výchozí teploty se přikape 85 % teoreticky potřebného množství amoniaku (170 ml, D 20/4 = 0,924), až se hodnota pH upraví na hodnotu mezi 2,5 a 2,8 (asi 10 ml). Za slabého míchání se nechá teplota vystoupit až na teplotu místnosti. Potom se vzniklý produkt, který se získá ve formě hexagonálních destiček o asi 20 μm , oddělí filtrací, promyje se vodou (350 ml), odstředí se a vysuší se na vzduchu nebo v příslušně upraveném fluidním loži. Z 250 g vlhkého produktu se získá 219,12 g (99,4 %) suchého produktu s následujícími vlastnostmi:

$(C_9H_6ON)_2Cu = 90,45 \%$; $H_2O = 9,45 \%$;

celkový obsah nečistot (8-hydroxychinoliny jiných kovů, síran amonný, 8-hydroxychinolin, voda): $\leq 0,80 \%$;

polymorfní jednotnost: (β') — zjištěna rentgenovou difrakcí: 100 %

poloha hlavních čar rentgenové difrakce v desítkové soustavě: $(2\theta) = 6,95; 15,75; 16,00$.

Matečný louh a promývací voda (3 litry) se upraví na pH 7 až 8 (za použití asi 50 ml amoniaku) a nechá se stát 12 hodin. Vzniklá sraženina, která sestává hlavně z 8-hydroxychinolinátu železnatého (asi 0,450 g) se může oddělit jen obtížně filtrací, avšak jednodušeji odstředováním.

Příklad 2

Výroba polymorfní formy β' $(C_9H_6ON)_2Cu$

Sušení vlhkého 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β -formě se provádí ve dvou za sebou zařazených stupních:

(I) vlhký 8-hydroxychinolinát měďnatý ve formě $\beta \rightarrow$ 8-hydroxychinolinát měďnatý ve formě $\beta \neq$ vlhkost

(II) 8-hydroxychinolinát měďnatý ve formě $\beta \rightarrow$ 8-hydroxychinolinát měďnatý ve formě $\beta' + 2H_2O$.

Jak již bylo uvedeno, probíhá sušení (I) již pozoruhodně dobře na vzduchu. Při sušení v zařízení s fluidním ložem, kdy je vstupní teplota vzduchu upravena na 40 °C, se vlhkost zcela odstraní během 10 minut, přičemž stupeň přeměny II. shupně je tak malý, že jej nelze postřehnout. Aby se tento II. stupeň mohl provést v rozumném časovém rozpětí, musí se sušení provádět při teplotě 85 °C po dobu 10 minut.

Je také možné působit na suchý 8-hydroxychinolinát měďnatý v β -formě během práškování horkým vzduchem, přičemž se 8-hydroxychinolinát měďnatý během časového rozpětí řádově jedné sekundy udržuje při teplotě 135 až 145 °C.

Čistota získaného produktu je obecně následující:

obsah β -formy — nezjistitelný;
obsah β' -formy $\leq 1 \%$.

Získaná pevná látka je zeleně zbarvena, je silně elektrostatická a v elektronovém mikroskopu má vláknitou strukturu.

Poloha hlavních čar rentgenové difrakce v desítkové soustavě:

$(2\theta) = 7,15; 11,95; 13; 14,7$.

Příklad 3

K objasnění vlivu stabilizátorů na stabilitu 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě byly zkoušeny následující přípravky:

Přípravek A:

8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě, obsahující 1 % hmotnostní sulfoxinu (sulfoxinem se rozumí volná 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina nebo její sodná sůl).

Přípravek B:

8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě, obsahující 10 % hmotnostních natrium-lignosulfonátu.

Přípravek C:

8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě, obsahující 5 % hmotnostních tridecylalkohol-polyethoxyetheru (nestabilizovaný přípravek).

Tyto přípravky se používají ve formě vodných suspenzí s obsahem 5 % hmotnostních 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě.

% přeměny na β -formu při teplotě místnosti

d o b a	¼ h	1 h	2½ h	7 h	20 h	90 h	190 h	6 měs.
5% vodná suspenze 8-hydroxychinolinátu měďnatého	4	22	52		92	100		
přípravek A	0						0	
přípravek B	0							0
přípravek C			92					

% přeměny na β -formu při teplotě 60 °C

d o b a	¼ h	1 h	2½ h	7 h
5% vodná suspenze 8-hydroxy- chinolinátu měďnatého ve formě β'	0	100		
přípravek A	0	0		0

Z uvedených tabulek vyplývá, že přidavek stabilizátoru značně zvyšuje stabilitu 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě ve vodném roztoku, zatímco přidavek obvyklého zvlhčovacího činidla značně urychluje přeměnu na β -formu.

Příklad 4 až 6

Následující pokusy slouží k objasnění účinku 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě při ochraně osiva.

Tyto pokusy byly prováděny v soulase s protokoly Commission des Essais Biologiques de la Société Française de Phytologie et de Phytopharmacie.

Příklad 4

Použité přípravky mají následující složení:

Přípravek D:	% hmotnostní
8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě	16,60
polyethoxyether tridecylalkoholu	0,75
uhličitan vápenatý (křída)	29,20
kaolin	53,45

Přípravek E: % hmotnostní

8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě	15,00
polyethoxyether tridecylalkoholu	0,75
uhličitan vápenatý (křída)	29,20
kaolin	50,05

Tyto přípravky byly použity v dávce odpovídající 30 g 8-hydroxychinolinátu měďnatého jako $(C_9H_6NO_2)_2Cu$ na 100 kg osiva.

Ošetření osiva bylo provedeno ihned po přípravě suspenzí.

Srovnání účinnosti polymorfních forem β a β' proti fusariose, septoriose a sněti obilné

Získané výsledky jsou shrnuty v následující tabulce I.

Tabulka I

Test na účinek proti fusariose, septoriose a sněti obilné

způsob provedení testu choroba	% zdravých rostlin na otevřeném poli		
	fusariosa ⁽¹⁾	septoriosa ⁽²⁾	obilná sněť
DEN HODNOCENÍ	S + 53	S + 83	sklizeň
Přípravek:			
přípravek A	74	25	92,8
přípravek E	85	68,5	97
kontrola	48	6	49,3

⁽¹⁾ žito kontaminované z 32 % *Fusarium nivale*⁽²⁾ pšenice Clement kontaminovaná z 81 % pomocí *Septoria nodorum*⁽³⁾ pšenice Clement kontaminovaná z 3 ‰ umělé sněti obilnou

Shora uvedené výsledky ukazují na značnou převahu v účinku formy β' nad formou β .

Příklad 5

Použité přípravky měly následující složení:

Přípravek G:

8-hydroxychinolinát měďnatý v β -formě s obsahem 5,55 % hmotnost/objem ve vodě.

Přípravek H:

8-hydroxychinolinát měďnatý v β -formě s obsahem 5 % hmotnost/objem ve vodě.

Přípravek I:

8-hydroxychinolinát měďnatý
v β' -formě 5 g
natriumlignosulfonát 0,5 g
voda do 100 ml.

Tyto přípravky se používají v dávce odpovídající 30 g 8-hydroxychinolinátu měďnatého jako $(C_9H_6NO)_2Cu$ na 100 kg osiva.

Pokud není jinak uvedeno, pak se provádělo ošetření osiva bezprostředně po přípravě suspenzí.

Zatímco v příkladu 4 byla ilustrována zvýšená účinnost β' -formy oproti β -formě, má následující pokus prokázat stabilizační účinek na β' -formu o 24 hodinách v přítomnosti vody.

Srovnání účinnosti polymorfních forem β a β' vůči fusariose, septoriose, sněti obilné a helminthosporiose

Stabilizační účinek:

Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

Test na účinnost proti fusariose, septoriose, sněti obilné a helminthosporiose

způsob provedení testu choroba	stabilizační účinek (% zdravých rostlin)			
	fusariosa ⁽¹⁾	septoriosa ⁽²⁾	sněť obilná ⁽³⁾	helminthosporiosa ⁽⁴⁾
DOBA HODNOCENÍ	S + 23	S + 55	sklizeň	tvoření klasů
přípravek G	69,3	14,7	94,9	80,4
přípravek H	82	81,3	99,6	97,8
přípravek H po 24 h.	75,3	40	—	—
přípravek I	80	78,3	98,9	98,8
přípravek I po 24 h.	82,7	76,7	99,6	99,1
neošetřená kontrola	63,3	5,3	80,6	63,6

Vysvětlivky: ⁽¹⁾ žito kontaminované z 26 % *Fusarium nivale*⁽²⁾ pšenice Talent kontaminovaná ze 75 % *Septoria nodorum*⁽³⁾ pšenice Clement kontaminovaná z 3 ‰ umělé sněti obilnou⁽⁴⁾ ozimý ječmen kontaminovaný z 56 % *Helminthosporium gramineum*

Z tabulky II jasně vyplývá, že nestabilizované vodné přípravky obsahující 8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě ztrácejí během 24 hodin valnou část své aktivity, zatímco stabilizované přípravky si ponechávají svoji aktivitu prakticky nezměněnou.

Příklad 6

Používané přípravky D a E mají složení uvedené v příkladu 4, zatímco J až L mají následující složení:

Přípravek J:

	% hmotnostní
8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě	15,00
natriumpolynaftylmethansulfonát	1,00
sulfoxin	0,2
uhlíčitan vápenatý (křída)	29,2
kaolin	54,6

Přípravek K:

	g/litr
8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě	133,3
lindan	200
anthrachinon	200
polyethoxyether tridecylalkoholu	10
nonylfenylpolyethoxyether	15
rouge 53-1	35
ethylenglykol	50
voda	do 1 litru

Tabulka III

Test na účinnost proti septorióse

Stabilizační efekt

jednoduché přípravky formulace se 3 účinnými látkami	způsob provedení testu	procento zdravých rostlin	
		pokusy v miskách septoriosa ⁽¹⁾	
	choroba		
	přípravek		
	přípravek D	69,8	
	přípravek E po 24 hodinách	65,3	
	přípravek J po 24 hodinách	91,6	
	neošetřené kontrolní rostliny	9,8	
	přípravek K	40,4	
	přípravek L po 24 hodinách	81,2	
	neošetřené kontrolní rostliny	9,5	

(1) pšenice „Talent“ kontaminovaná z 90 % Septoria nodorum

Výsledky obsažené v tabulce III potvrzují stabilizační účinek na polymorfní formu β' . Tento účinek není ovlivněn přítomností jiných účinných látek.

Shora uvedené testy rovněž ukazují na

Přípravek L:

	g/litr
8-hydroxychinolinát měďnatý v β' -formě	120
lindan	200
anthrachinon	200
rouge 53-1	35
sulfoxin	10
natriumpolynaftylmethansulfonát	20
polyvinylalkohol	50
ethylenglykol	50
voda	do 1 litru

Uvedené přípravky se používají v dávce odpovídající 30 g 8-hydroxychinolinátu měďnatého, vyjádřeno jako $(C_9H_6NO)_2Cu$ na 100 kg.

Pokud není uvedeno jinak, provádí se ošetření osiva bezprostředně po přípravě suspenze.

Test na účinnost 8-hydroxychinolinátu měďnatého v β' -formě v přítomnosti, popřípadě v nepřítomnosti stabilizátorů, které popřípadě obsahují ještě další účinné látky

Výsledky těchto testů jsou shrnuty v následující tabulce III.

podstatně zlepšenou účinnost β' -formy oproti β -formě.

Shora uvedené pokusy ukazují v jejich souhrnu na značný zájem na β' -formě s ohledem na její účinnost vůči chorobám osiva obilovin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek, zejména k ochraně osiva, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje 8-hydroxychinolinát měďnatý, v β' -formě a dále popřípadě obsahuje 0,1 až 20 % hmotnostních inhibitoru hydratace stabilizujícího β' -formu 8-hydroxychinolinátu měďnatého zvoleného ze skupiny, která je tvořena lignosulfonovou kyselinou a lignosulfotány, 8-hydroxychinolinsulfonovou kyselinu, halogenovými deriváty 8-hydroxychinolinsulfonové kyseliny, zejména 7-jod-8-hydroxychinolinsulfonovou kyselinou, a jejich solemi a polyvinylalkoholem.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, vyznačující se tím, že se

a) na adiční sůl 8-hydroxychinolinu s kyselinou působí měďnatou solí ve vodě,

b) přidá se báze, například amoniak, až k

dosažení hodnoty pH mezi 2 a 9, výhodně mezi 2 a 3,5,

c) vzniklá sraženina se oddělí a

d) takto oddělená sraženina se dehydratuje při teplotě mezi 40 a 200 °C, výhodně mezi 80 a 140 °C.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se ve stupni b) upraví hodnota pH na 2,5 až 2,8.

4. Způsob podle bodu 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se stupeň d) provádí po dobu mezi 120 minutami a 0,5 sekundy, výhodně mezi 20 minutami a 0,5 sekundy.

5. Způsob podle jednoho z bodů 2 až 4, vyznačující se tím, že se ve stupni a) uvádí v reakci síran měďnatý s 8-hydroxychinolinsulfátem.