



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 82 10 27 (P. 238751)

Pierwszeństwo: 81 10 30 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 83 08 01

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 15

CZYŚCIELNIA

Urzędu Patentowego
Pl. 10. 11. 1980

Int. Cl¹ A01N 25/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Montedison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Środek biostymulujący dla roślin

1

Przedmiotem wynalazku jest środek biostymulujący dla roślin. Bardziej szczegółowo wynalazek dotyczy ulepszanego środka biostymulującego, który można otrzymać przez dodanie do znanych kompozycji biostymulujących pewnych polioksyetylenowych środków powierzchniowo czynnych opartych na cysteinie lub homocysteinie i/lub produktach ich reakcji z aldehydami i/lub pochodnych tych produktów, takich jak np. kwas tiazolidynokarboksylowy-4 oraz jego sole i pochodne, kwas tiazynokarboksylowy oraz jego sole i pochodne, a także w ogóle wszystkie te związki, które można wytworzyć poddając reakcji cysteinę, lub homocysteinę, z aldehydami, w obecności innych biostymulatorów, takich jak np. kwas foliowy.

W rumuńskim opisie patentowym nr 50795 opisano kompozycje biostymulujące oparte na produktach kondensacji cysteiny i/lub homocysteiny lub ich pochodnych z aldehydami lub ich pochodnych.

W belgijskim opisie patentowym nr 870898 opisano ulepszoną kompozycję otrzymaną za pomocą dodania roztworu buforowego do kompozycji wytworzonej według rumuńskiego opisu patentowego w celu utrzymania wartości pH w zakresie 6—7,5. Prowadzi to do zwiększenia plonu w porównaniu z biostymulującym efektem kompozycji opisanych w wyżej przytoczonym rumuńskim opisie patentowym.

Obecnie stwierdzono, że dodanie do wyżej wspomnianych kompozycji biostymulujących środka po-

2

wierzchniowo czynnego typu, oraz w ilości, jak podano w poniższej części opisu, prowadzi do dalszego wzrostu zdolności biostymulujących, sprzyjając w ten sposób wzrostowi i kwitnieniu roślin oraz zwiększając plon.

Według wynalazku środek biostymulujący zawiera: cysteinę lub jej homologi i/lub produkty ich reakcji z aldehydami i/lub pochodne tych produktów reakcji, takie jak kwas tiazolidynokarboksylowy-4 lub jego pochodne i sole, kwas N-acetylotiazolidynowy-4, kwas tiazynokarboksylowy itd., oraz ich sole; kwas foliowy, ewentualnie w postaci soli; środek powierzchniowo czynny, lub mieszaninę środków powierzchniowo czynnych z grupy pochodnych sorbitu zestryfikowanego kwasem tłuszczowym w ilości 1—3 moli kwasu i skondensowanego z tlenkiem etylenu, albo z grupy trójglicerydów polioksyetylenowych kwasów tłuszczowych, w takiej ilości, aby stosunek wagowy cysteiny lub pochodnych do środka powierzchniowo czynnego mieścił się w zakresie 0,06—3,5.

W zastosowaniu praktycznym, środek biostymulujący według wynalazku korzystnie rozpuszcza się w wodzie wraz z innymi koadiuwantami. Według wynalazku środek biostymulujący gotowy do użycia po rozcieńczeniu wodą ma skład następujący:

Cysteina lub jej homologi i/lub produkty ich reakcji z aldehydami i pochodne tych produktów i/lub ich sole 5% wag

Kwas foliowy lub jego sole 0,1% wag
 Środek powierzchniowo czynny lub mieszanina środków powierzchniowo czynnych z grupy pochodnych sorbitu zestryfikowanego kwasem tłuszczowym w ilości 1—3 moli kwasu i skondensowanego z tlenkiem etylenu, albo z grupy glicerydów polioksyetylenowych kwasów tłuszczowych, w takiej ilości, aby stosunek wagowy cysteiny lub jej homologów do środka powierzchniowo czynnego mieścił się w zakresie 0,06—3,5.

Kwas sulfosalicylowy	1,1% wag
Sześciometylenoczteroamina	0,6% wag
Wodorowęglan sodowy (NaHCO_3)	1,5—2,2% wag
Węglan potasowy (K_2CO_3)	0,1—0,15% wag
Węglan magnezowy (MgCO_3)	0,2—0,3% wag
Woda	do 100%.

Pochodne lub homologi cysteiny stanowią związki opisane w przytoczonych w powyższej części opisu rumuńskim opisie patentowym oraz belgijskim opisie patentowym. Spośród nich można przytoczyć cysteinę jako taką, homocysteinę, produkty, które można otrzymać za pomocą kondensacji aldehydu z cysteiną lub homocysteiną, takie jak np. kwas tiazolidynokarboksylowy-4 i jego pochodne oraz kwas tiazynokarboksylowy, pochodne tych kwasów, takie jak kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4, sole powyższych kwasów oraz sole cysteiny lub homocysteiny.

Odpowiednim źródłem cysteiny jest zarówno L-cysteina pochodzenia naturalnego, jak i D,L-cysteina wytworzona na drodze syntezy. W związku z tym, zależnie od postaci użytej cysteiny, jej pochodne będą w postaci L lub w postaci D, L.

W środku przedstawionego tu typu, z punktu widzenia aktywności biostymulującej, korzystnymi związkami są: kwas tiazolidynokarboksylowy-4 i kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4.

Sześciometylenoczteroaminę można zastąpić, zgodnie z tym co podano w opisach patentowych przytoczonych w powyższej części opisu, aldehydami lub innymi substancjami zdolnymi do uwalniania aldehydów.

Środek powierzchniowo czynny przedstawiający sobą charakterystyczny składnik środka według wynalazku w stosunku do środków znanych, stanowi produkt pojedynczy względnie mieszaninę środków powierzchniowo czynnych z grupy pochodnych sorbitu zestryfikowanych kwasami tłuszczowymi w ilości 1,2 lub 3 moli kwasu, takimi jak kwas laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, stearynowy, oleinowy itp., skondensowanych z tlenkiem etylenu, oraz z grupy glicerydów kwasów tłuszczowych, a mianowicie jedno-, dwu i trójglicerydów, skondensowanych z tlenkiem etylenu.

Ilość moli tlenu etylenu przypadających na mol oksyetylenowanego substratu nie jest decydująca nawet w szerokim zakresie. Korzystnie stosuje się pochodne sorbitu lub oksyetylenowane glicerydy zawierające 10—25 moli tlenu etylenu, ponieważ produkty tego rodzaju są bardziej dostępne handlowo.

Z testów przeprowadzonych z użyciem związków

znaczonych wynika, że pochodne lub homologi cysteiny wtedy łatwiej przenika do roślin, gdy został sformułowany według wynalazku.

Można więc przypuszczać, że podobnie jak to ma miejsce w innych przypadkach, rola odgrywana przez środki powierzchniowo czynne polega na ułatwianiu przenikania mieszaniny, lub pewnych jej składników do tkanek roślin.

Jednakże, jest rzeczą nadal zaskakującą, że wiele środków powierzchniowo czynnych, należących do grup innych aniżeli wymienione, nie okazało się odpowiednimi do tego rodzaju zastosowania, ponieważ nie są one skuteczne jeśli chodzi o ułatwienie przenikania pochodnych lub homologów cysteiny do rośliny, albo też dlatego, że nadają one mieszaninie właściwości fitotoksyczne.

Spośród nieodpowiednich środków powierzchniowo czynnych wymienić można czwartorzędowe sole amoniowe, takie jak chlorek dwumetylobenzyl-alkiloamoniowy, oksyetylenowane dwuhydroksydwufenyle, oksyetylenowane alkilofenole i oksyetylenowane fosforylowane alkilofenole.

Środek biostymulujący stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku można wytwarzać różnymi sposobami. I tak np. można przygotować wodny roztwór różnych składników i dodać do niego przewidzianą ilość środka powierzchniowo czynnego. Można też rozcieńczyć przewidzianą ilość wody mieszaniną wszystkich składników, włącznie ze środkiem powierzchniowo czynnym, względnie też można różne składniki rozpuścić w dowolnej kolejności w wodnym roztworze środka powierzchniowo czynnego.

W praktycznym zastosowaniu korzystnie rozcieńcza się środek w wodzie w celu ułatwienia jednorodnego rozprowadzenia substancji czynnych.

Środek według wynalazku nadaje się do stosowania w różny sposób. Można działać nim albo na nasiona, albo na korzenie lub łodygi i liście roślin. Nanosić je można tak na glebę, jak i bezpośrednio na rośliny.

Wynikiem działania środka według wynalazku jest wzmoczenie wzrostu roślin, co nadaje im także wygląd bujniejszy i daje zwiększenie plonu.

Dzięki tym właściwościom, środek według wynalazku można z korzyścią używać w bardzo wielu uprawach rolnych, jak również w przypadku roślin ozdobnych.

Ilość zastosowanego środka zmienia się jako funkcja sposobu nanoszenia i szeregu innych czynników, takich jak np. rodzaj uprawy oraz warunki klimatyczne i środowiskowe. Ogólnie, dla uzyskania zadowalających wyników przy nanoszeniu na łodygi i liście roślin albo przy nanoszeniu na glebę, wystarczająca ilość kompozycji wynosi 10—500 g/ha. Do potraktowania nasion w ilości niezbędnej do obsiania 1 ha gruntu potrzeba 100—200 g odpowiednio rozcieńczonego środka biostymulującego.

Wynalazek objaśniają następujące przykłady, w których, dla uproszczenia i lepszego zrozumienia, stosowane środki powierzchniowo czynne podano w oznaczeniu skrótowym jak niżej:

Środki powierzchniowo czynne użyte w przykładach środka według wynalazku.

- SL 20 ETO = jednolaurynian sorbitu skondensowany z 20 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma Atlas ze znakiem fabrycznym TWEEN 20.
- SO 20 ETO = jednooleinian sorbitu skondensowany z 20 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym SETROLENE 0.
- SO 10 ETO = jednooleinian sorbitu skondensowany z 10 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym EMULSON 10/OM.
- OR 25 ETO = uwodorniony olej rycynowy skondensowany z 25 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym ROLFOR COH.
- OR 10 ETO = uwodorniony olej rycynowy skondensowany z 10 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym ROLFOR COH/10.
- Środki powierzchniowo czynne użyte w kompozycjach kontrolnych.
- DBAA = chlorek dwumetylobenzylu- C_{12-16} -alkiloamoniowy. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym ROLQUAT CDM/BC.
- BFF 13 ETO = dwu-hydroksydwufenyl skondensowany z 13 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym EMULSON 13 A.
- NF 20 ETO = nonylofenol skondensowany z 20 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym EMULSON 20 B.
- NFP 15 ETO = fosforylowany nonylofenol skondensowany z 15 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym ROLFEN 15.
- NF 9 ETO = nonylofenol skondensowany z 9 molami tlenu etylenu. Zastosowany produkt wprowadziła na rynek firma ROL ze znakiem fabrycznym EMULSON 9 B.

Przykład I. Absorpcja przez liście. Przygotuje się roztwór wyjściowy, zawierający kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4 znaczący izotopem ^{14}C (określany w dalszej części opisu skrótem AATC- ^{14}C) o następującym składzie:

AATC- ^{14}C 5% wag
Kwas foliowy 0,1% wag

Sześciometylenocząteroaмина 0,6% wag
Kwas sulfosalicylowy 1,1% wag
NaHCO₃ 2,2% wag
K₂CO₃ 0,15% wag
MgCO₃ 0,3% wag
Woda do 100%

Związek wyjściowy zawierający związek znaczący rozcieńcza się wodą w stosunku około 1:150 w celu uzyskania stężenia AATC- ^{14}C $2 \cdot 10^{-3}$ M (roztwór A). Do poszczególnych porcji roztworu A dodaje się różne środki powierzchniowo czynne, w wyniku czego otrzymuje się roztwory wyszczególnione w poniższej tabelicy 1.

Tabela 1

Roztwory według wynalazku i roztwory kontrolne

Roztwór ¹⁾	Środek powierzchniowo czynny ²⁾	Ilość środka powierzchniowo czynnego w roztworze (%)	Stosunek wagowy pochodnej cysteiny do środka powierzchniowo czynnego
A	—	0	—
A-1	SL 20 ETO	0,01	3,3
A-2	SL 20 ETO	0,03	1,1
A-3	SL 20 ETO	0,1	0,33
A-4	SL 20 ETO	0,3	0,11
A-5	OR 25 ETO	0,1	0,33
A-6	OR 10 ETO	0,1	0,33
A-7	SO 20 ETO	0,1	0,33
A-8	SO 10 ETO	0,1	0,33
B-1	DBAA	0,1	0,33
B-2	BFF 13 ETO	0,1	0,33
B-3	NF 20 ETO	0,1	0,33
B-4	NFP 15 ETO	0,1	0,33
B-5	NF 9 ETO	0,1	0,33

W powyższej tabelicy 1 użyto następujących oznaczeń:

- 1) Roztwory A-1—A-8 zawierają środki powierzchniowo czynne według wynalazku, podczas gdy roztwory B-1—B-5 zostały użyte jako kontrola.
- 2) Nazwy skrótowe środków powierzchniowo czynnych odpowiadają związkom wyszczególnionym we wprowadzeniu do przykładów.

Roztwory wymienione w tabelicy 1 nanosi się na górną lub dolną powierzchnię liści pomidorów, truskawek i wspięgi chińskiej (Vigna sinensis) przy użyciu mikropipety, stosując 100 μ l roztworu w postaci bardzo małych kropelek na powierzchnię około 2 cm². Po naniesieniu roztworów zawierających związki znaczone, rośliny trzyma się w laboratorium w ciągu 8 godzin przy świetle (400 luksów) i w ciągu 16 godzin w ciemności, przy wilgotności 40% i w temperaturze 19—23°C.

Po upływie 24 godzin od podziałania liście, na które naniesiono roztwór, przemywa się dobrze wodą i kraje na małe kawałki, które poddaje się ługowaniu roztworem czwartorzędowej soli amoniowej w temperaturze pokojowej.

Po upływie 12 godzin do tkanki dodaje się 1 ml alkoholu izopropylowego, 0,5 ml kwasu solnego i 1 ml nadtlenku wodoru. Próbkę odstawia się na 4 godziny w temperaturze 50°C, po czym dodaje się do niej 10 ml wodnego płynu scyntylacyjnego Lumagel, na bazie ksyleny, wytwarzanego przez firmę Lumac. Odczytów dokonuje się przy pomocy scyntylografu TRICARB (prod. HEWLETT PAC-KARD).

Zarejestrowane dane w poniższych tablicach 2, 3 i 4 wyrażają procent promieniotwórczości wykrytej w próbce w odniesieniu do promieniotwórczości naniesionego roztworu i odpowiadają procentowej zawartości AATC-¹⁴C zaabsorbowanego przez liście po upływie 24 godzin w warunkach opisanych w powyższej części opisu.

Tablica 2

Absorpcja AATC-¹⁴C wykryta w pomidorach po upływie 24 godzin

Naniesiony roztwór (patrz tablica 1)	Promieniotwórczość wykryta w stosunku do promieniotwórczości naniesionego roztworu (%)
A	2
A-1	9
A-2	19
A-3	40
A-4	70
A-5	49
A-6	44
A-7	58
A-8	55
B-1	n.w. ¹⁾
B-2	10
B-3	20 ²⁾
B-5	n.w. ¹⁾

W powyższej tablicy 2 użyto następujących oznaczeń:

- 1) n.w. = nie wykryto ponieważ roztwór okazał się fitotoksyczny.
- 2) Roztwór B-3 wykazał wyraźne oznaki fitotoksyczności.

Tablica 3

Absorpcja AATC-¹⁴C wykryta w truskawkach po upływie 24 godzin

Naniesiony roztwór (patrz tablica 1)	Promieniotwórczość wykryta w stosunku do promieniotwórczości naniesionego roztworu (%)
A	5
A-3	97
A-7	94

Tablica 4

Absorpcja AATC-¹⁴C wykryta we wspigdzie chińskiej po upływie 24 godzin

Naniesiony roztwór (patrz tablica 1)	Promieniotwórczość wykryta w stosunku do promieniotwórczości naniesionego roztworu (%)
A	5
A-3	36
A-5	72
A-6	48
A-7	75
A-8	81
B-1	n.w. ¹⁾
B-2	5
B-3	10 ²⁾
B-4	14 ²⁾
B-5	n.w. ¹⁾

W powyższej tablicy 4 użyto następujących oznaczeń:

- 1) n.w. = nie wykryto, ponieważ roztwór okazał się fitotoksyczny.
- 2) Roztwory B-3 i B-4 wykazały wyraźne oznaki fitotoksyczności.

Przykład II. Biostymulujące działanie na ryż.

Przygotowuje się następujące środki:

- 30 Środek A (kontrola)
 - Kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4 5% wag
 - Kwas foliowy 0,1% wag
 - Sześciometylenoczteroamina 0,6% wag
 - Kwas sulfosalicylowy 1,1% wag
 - 35 NaHCO₃ 2,2% wag
 - K₂CO₃ 0,15% wag
 - MgCO₃ 0,3% wag
 - Woda do 100%
- 40 Środek A+ (według wynalazku)
 - Kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4 5% wag
 - Kwas foliowy 0,1% wag
 - Sześciometylenoczteroamina 0,6% wag
 - Kwas sulfosalicylowy 1,1% wag
 - NaHCO₃ 2,2% wag
 - 45 K₂CO₃ 0,15% wag
 - MgCO₃ 0,3% wag
 - SL 20 ETO 3% wag
 - Woda do 100%

Trzy sąsiadujące ze sobą pola ryżowe znajdujące się w Siziano (Pavia) opryskuje się w trakcie krzewienia się uprawy, odpowiednio:

pierwsze pole wodą w ilości 500 litrów/ha (kontrola),

drugie pole wodą, do której dodano 500 g środka A, w ilości 500 litrów/ha oraz

trzecie pole wodą, do której dodano 400 g środka A+, w ilości 500 litrów/ha.

Po upływie normalnego okresu wegetacji ze stosowaniem zwyczajnych zabiegów związanych ze zwalczaniem chorób roślin uprawnych, przystępuje się do zbiorów.

Zbiór ryżu z poszczególnych pól wynosi:

— pole kontrolne: 53 kwintale z hektara,

— pole poddane działaniu środka A: 65 kwintali z hektara,

10

Uzyskane dane zamieszczono w tablicy 7.

[illegible]

Tablica 6

Biostymulujące działanie na ryż

środek nr	Procentowy wzrost wagi plonu
1	33
2	29
3	32
4	31
5	34
6	30
7	28
8	29
9	28
10	34
11	34
12	32
13	35
14	34
A	22

Tablica 7

Biostymulujące działanie na pszenicę

środek nr	Procentowy wzrost wagi plonu
1	20
2	18
3	21
4	22
5	19
6	23
7	21
8	19
9	20
10	20
11	21
12	19
13	22
14	21
A	11

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek biostymulujący dla roślin oparty na cysteinie lub jej homologach i/lub produktach ich reakcji z aldehydami i/lub ich pochodnych i/lub ich solach oraz na kwasie foliowym i jego solach, **znamienny tym**, że jako dodatek zawiera albo środek powierzchniowo czynny, albo mieszaninę środków powierzchniowo czynnych, takich jak pochodne sorbitu zestryfikowanego 1, 2 lub 3 molami kwasu tłuszczowego i polioksyetylenowanego oraz pochodne glicerydów (jedno-, dwu- lub trójglicerydów) polioksyetylenowanych kwasów tłuszczowych, w takiej ilości aby stosunek wagowy cysteiny lub jej pochodnej do środka powierzchniowo czynnego mieścił się w zakresie od 0,06 do 3,5.

2. Środek biostymulujący dla roślin, **znamienny tym**, że składa się z cysteiny lub jej homologów i/lub produktów ich reakcji z aldehydami i/lub pochodnych tych produktów i/lub ich soli w ilości 5% wagowych, kwasu foliowego lub jego soli w ilości 0,1% wagowych, środka powierzchniowo czynnego lub mieszaniny środków powierzchniowo czynnych z grupy pochodnych sorbitu zestryfikowanego 1, 2 lub 3 molami kwasu tłuszczowego i polioksyetylenowanego oraz pochodnych glicerydów (jedno-, dwu- lub trójglicerydów) polioksyetylenowanych kwasów tłuszczowych, w takiej ilości, aby stosunek wagowy cysteiny lub jej homologów do środka powierzchniowo czynnego mieścił się w zakresie od 0,06 do 3,5, kwasu sulfosalicylowego w ilości 1,1% wagowych, sześciometylenocztveroaminy w ilości 0,6% wagowych, NaHCO_3 w ilości 1,5—2,2% wagowych, K_2CO_3 w ilości 0,1—0,15% wagowych, MgCO_3 w ilości 0,2—0,3% wagowych, wody w ilości do 100%.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodną cysteiny zawiera kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4.

4. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako pochodną cysteiny zawiera kwas N-acetylotiazolidynokarboksylowy-4.