



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

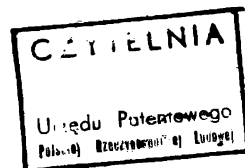
Zgłoszono: 19.10.76 (P. 193143)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono:

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² A01N 9/02



Twórcy wynalazku: Edmund Bakuniak, Janusz Świętosławski,
Jadwiga Górską-Poczopko, Tadeusz Sułko,
Zofia Zimińska, Barbara Kurowska

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

Środek grzybobójczy

1

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

Do zwalczania chorób roślin stosuje się wiele związków z różnych grup chemicznych. Fungicydy stosowane w ochronie roślin mogą zawierać w swym składzie nieorganiczne i organiczne związki siarki miedzi, różne połączenia organiczne nie zawierające metali.

Do zwalczania chorób roślin rozpowszechniających się przez nasiona lub glebę powszechnie stosowane były organiczne związki rtęci. Cechują się one bardzo wysoką skutecznością, dużym spektrum działania co ma zwłaszcza duże znaczenie przy zaprawianiu nasion, bulw i cebulek wysiewanych lub wysadzanych do gleby, które nie mogą być porażone przez zarodniki wielu gatunków grzybów pasożytniczych. Szerokie spektrum działania organicznych związków rtęci czyni je wysoce przydatnymi w ochronie roślin tak ze względu na prostotę wytwarzania jak i stosowania.

Organiczne związki rtęci stanowią jednak bardzo duże zagrożenie dla środowiska naturalnego. Są one wysoce toksyczne dla zwierząt wyższych i człowieka, nagromadzają się w tkankach zwierzęcych a zwłaszcza w tkankach nerwowych a ponadto w procesach biodegradacji w glebie metabolizują w kierunku najbardziej groźnych metylowych połączeń rtęci. W związku z powyższym zachodzi pilna konieczność ograniczenia ich stosowania a nawet eliminacji z ochrony roślin.

Ważnym ograniczeniem tempa eliminacji organicznych połączeń rtęci ze stosowania w rolnictwie jest fakt, że naj-

2

bardziej nowoczesne grzybobójcze substancje czynne, a zwłaszcza fungicydy systemiczne działają selektywnie t.z. ograniczają rozwój tylko niektórych gatunków grzybów pasożytniczych stąd konieczność stosowania grzybobójczych środków wieloskładnikowych zwłaszcza tam gdzie rośliny mogą być atakowane jednocześnie przez wiele gatunków grzybów pasożytniczych, a zwłaszcza przy zaprawianiu nasion zbóż, różnych gatunków roślin przemysłowych, paszowych, warzyw i innych.

W ciągu ostatnich lat wprowadzono wiele środków grzybobójczych w tym również zawierających w swym składzie mieszaniny karboksyny lub jej analogów. Znane są mieszaniny karboksyny z 8-hydroksychinolinianem miedzi zwanym w skrócie Cu-oksyną wytwarzanym wg opisu patentowego polskiego Nr 69 632.

Środki powyższe albo nie zwalczają niektórych grzybów pasożytniczych występujących na nasionach albo konieczne jest stosowanie wysokich dawek substancji czynnych co nadmiernie chemizuje środowisko glebowe.

Nieoczekiwane stwierdzenie, że środek grzybobójczy zawierający w swym składzie 8-hydroksychinolinian miedzi (Cu-oksynę) po zastosowaniu go w mieszaninie z estrem metylowym kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego (karbendazym) lub fungicydami przechodzącymi w procesie metabolizmu w roślinach w ten związek a zwłaszcza takimi jak 1,2-bis(3-metoksykarbonylo-2-tioureido)benzen/metylotiofanat/ lub ester metylowy kwasu 1-/butylokarbamyl-2-benzimidazolo-karbaminowego (benomyl) z dodatkiem lub bez anilidu kwasu 2,3-dwuhydroksy-6-metylo-1,4-oksa-tiinokarboksylowego 5 (karboksyna) wykazuje zarówno

wzmoczone działanie w stosunku do licznych gatunków grzybów pasożytniczych jak i kompleksowe na różne grzyby patogeniczne.

Środek według wynalazku oprócz subst. aktywnej może zawierać znane i stosowane nośniki mineralne lub organiczne, rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki, środki powierzchniowo czynne oraz substancje odstraszające ptaki, zwalczające owady, substancje wzrostowe i inne fungicydy.

W badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych na następujących grzybach testowych: *Ophiobolus graminis*, *Alternaria tenuis*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium culmorum* i *Helmintosporium gramineum* 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 wysoce aktywne działania środka według wynalazku.

W tablicy I zestawiono wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie testowym *Ophiobolus graminis*. Środek według wynalazku zawierający mieszaninę Cu-oksenu z karbendazymem względnie Cu-oksenu z karbendazymem i karboksyną działał wysoce skutecznie już przy stężeniu 1,9 ppm podczas gdy znane dwa pierwsze związki działały w znacznie wyższych stężeniach.

W tablicy 2 zestawiono wyniki badań laboratoryjnych środka na grzybie testowym *Alternaria tenuis*. Środek według wynalazku zwłaszcza mieszanina zawierająca w swym składzie Cu-oksenu, karbendazynę i karboksynę działała na tego grzyba testowego nie gorzej niż znane środki.

W tablicy 3 zestawiono wyniki badań laboratoryjnych na grzybie testowym, *Rhizoctonia solani*. Stwierdzono nieoczekiwane zdecydowanie wyższą skuteczność środka zawierającego Cu-oksenu, karbendazynę i karboksynę niż znanych środków grzybobójczych.

Tablica I

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka według 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.	Cu-oksena (znany)	23,2	0	0	2,8	2,8	7,0	7,0	9,0	10,0	17,2	20,0
2.	Karboksena (znany)	23,2	0	0	0	3,4	3,4	3,4	7,0	8,0	9,2	11,2
3.	Karbendazym (znany)	23,2	0	0	0	0	0	0	0	0	10,0	12,0
4.	Cu-oksena + karboksena stosunek 1:4 (znany)	23,2	0	0	0	0	0	2,8	7,8	10,0	12,0	15,0
5.	Cu-oksena + karbendazym stosunek 1:1	23,2	0	0	0	0	0	0	0	7,0	11,4	23,0
6.	Cu-oksena + karbendazym + karboksena stosunek 1:2:2	23,2	0	0	0	0	0	0	0	6,0	10,8	18,0

Tablica II

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka według 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.	Cu-oksena (znany)	19,2	0	0	0	2,0	2,0	5,0	5,0	7,0	9,2
2.	Karboksena (znany)	19,2	0	0	4,2	8,2	10,0	12,0	15,0	15,0	15,0
3.	Karbendazym (znany)	19,2	5,4	8,2	8,2	8,8	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
4.	Cu-oksena + Karboksena stosunek 1:4 (znany)	19,2	0	0	0	2,0	7,0	8,8	10,6	13,0	15,4
5.	Cu-oksena + Karbendazym stosunek 1:1	19,2	0	0	2,0	2,0	2,0	5,0	7,0	7,0	7,0
6.	Cu-oksena + Karbendazym + Karboksena stosunek 1:2:2	19,2	0	0	0	2,0	2,0	5,0	10,0	12,0	14,0

Tablica III

Strefa wzrostu liniowego grzybni w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka według 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.	Cu-oksyna (znany)	35,0	8,0	12,8	15,4	17,0	18,2	20,0	22,0	25,0	35,0
2.	Karboksyna (znany)	35,0	0	0	0	0	0	0	5,6	8,2	11,2
3.	Karbendazym (znany)	35,0	7,4	7,2	7,8	8,2	8,6	8,6	9,2	13,2	20,0
4.	Cu-oksyna + Karbendazym stosunek 1:4 (znany)	35,0	0	0	0	8,0	9,2	10,0	10,0	10,0	12,0
5.	Cu-oksyna + Karbendazym stosunek 1:1	35,0	5,4	6,0	10,8	12,0	15,8	16,4	17,4	18,2	20,0
6.	Cu-oksyna + Karbendazym + Karboksyna stosunek 1:2:2	35,0	0	0	0	0	0	0	0	2,8	11,2

W tablicy IV zestawiono wyniki laboratoryjnych badań na grzybie testowym *Fusarium culmorum*. Zarówno w przypadku środka zawierającego Cu-oksynę i karbendazym a także Cu-oksynę, karbendazym i karboksynę stwierdzono nieoczekiwanie silne wzmoczenie skuteczności w porównaniu ze znanymi środkami.

W tablicy V zestawiono wyniki laboratoryjnych badań na grzybie testowym *Helmintosporium gramineum*. Stwierdzono nieoczekiwanie silne wzmoczenie skuteczności zwłaszcza

30 w przypadku środka zawierającego Cu-oksynę, karbendazym i karboksynę.

Jak wynika z tablic I-V środek według wynalazku działa kompleksowo na badane gatunki grzybów pasożytniczych wykazując przy tym w szeregu przypadków silne, nawet bardzo silne wzmoczenie działania, co prowadzi do znacznego obniżenia dawek substancji czynnej w tym samym miejscu schematyzowania środowiska, przy zapewnieniu jednocześnie na wysokim poziomie zdrowotności roślin

Tablica IV

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

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie w ppm								
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9
1.	Cu-oksyna (znany)	35,0	11,8	12,0	12,0	13,8	15,0	15,0	17,0	22,0	25,0
2.	Karboksyna (znany)	35,0	20,0	20,0	22,0	25,0	25,0	27,0	27,0	30,0	30,0
3.	Karbendazym (znany)	35,0	0	0	0	2,0	4,0	4,0	6,0	6,0	7,0
4.	Cu-oksyna + Karboksyna stosunek 1:4 (znany)	35,0	2,2	11,2	12,0	13,2	15,6	16,2	18,2	24,4	33,0
5.	Cu-oksyna + Karbendazym stosunek 1:1	35,0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,0
6.	Cu-oksyna + Karbendazym + Karboksyna stosunek 1:2:2	35,0	0	0	0	0	0	0	0	0	12,0

Środek wg wynalazku może być wytwarzany i stosowany w postaci proszków zawieszinowych, koncentratów zawieszinowych, skoncentrowanych proszków do opylania, roz- 60 tworów emulgujących, past i tabletek. W tym celu substancje biologicznie czynne miesza się z odpowiednimi nośnikami mineralnymi lub organicznymi takimi jak kaolin, krzemion-

ka kopalna lub syntetyczna, bentonit, talk, mąka zbożowa albo mączka z kory drzewnej lub łupin orzechów włoskich, rozcieńczalnikami lub rozpuszczalnikami organicznymi takimi jak alkohol metylowy lub etylowy, glikol etylenowy albo oleje mineralne oraz środkami powierzchniowo czynnymi, emulgatorami, dyspersatorami i zwilżaczami takimi 65

Tablica V

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

Lp.	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
1.	Cu-oksyna (znany)	36,0	0	0	0	3,6	6,4	12,8	15,0	19,0	29,0	42,0
2.	Karboksyna (znany)	36,0	2,8	5,6	5,6	6,0	18,0	20,4	22,0	24,0	27,0	30,0
3.	Karbendazym (znany)	36,0	15,0	20,0	20,0	21,0	23,4	27,0	28,0	29,0	29,0	31,0
4.	Cu-oksyna + Karbendazym stosunek 1:4	36,0	0	0	0	7,0	8,2	15,8	15,8	16,4	27,0	33,0
5.	Cu-oksyna + Karbendazym stosunek 1:1	36,0	0	0	0	4,2	7,0	8,0	8,0	15,0	27,0	33,0
6.	Cu-oksyna + Karbendazym + Karboksyna stosunek 1:2:2	36,0	0	0	0	0	0	6,2	7,0	8,0	32,0	39,0

jak sole amonowe albo sole metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, kwasów ligninosulfonowych, pochodne alkoilo lub arylosulfonowe, pochodne N-metyloauryny albo produkty addycji tlenu 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, przeciwpieniące, barwniki a także substancje czynne odstrasżające ptaki, znanych środków owadobójczych i grzybobójczych i substancje wzrostowe. Środek może być również wprowadzany do tworzywa formowanego dla otoczkowania nasion przeznaczonych do siewu. Środek może być również stosowany jako dodatek do farb i lakierów w ochronie przed destruktywnym działaniem grzybów.

Niżej zamieszczone przykłady zilustrują bliżej sposób wytwarzania środka grzybobójczego według wynalazku.

Przykład I. 158 g technicznego 95 procentowego 8-hydroksychinolinianu miedziowego i 155 g technicznego 97 procentowego karbendazymu miesza się w gniotowniku obiegowym z 20 g alfenolu 8 i 50 g klutanu z 617 g ziemi krzemionkowej. Następnie miele się otrzymaną mieszaninę w młynie sztyftowym szybkoobrotowym i ujednodoradnia w mieszalniku fluidyzacyjnym. Jako produkt otrzymuje się 30% zaprawę zawiesinową.

Przykład II. 158 g technicznego 95 procentowego 8-hydroksychinolinianu miedziowego i 258 g technicznego 97 procentowego metylotiofanatu miesza się w gniotowniku obiegowym z 20 g alfenolu 8 i 50 g klutanu z 514 g ziemi krzemionkowej. Następnie miele się otrzymaną mieszaninę w młynie strumieniowym i ujednodoradnia się w mieszalniku

fluidyzacyjnym. Jako produkt otrzymuje się 40% zaprawę zawiesinową.

Przykład III. 105 g technicznego 95 procentowego 8-hydroksychinolinianu miedziowego, 206 g technicznego 97 procentowego karbendazymu i 217 g technicznej 92 procentowej karboksyny miesza się w gniotowniku obiegowym z 20 g alfenolu 8 i 50 g klutanu z 402 g ziemi krzemionkowej. Następnie miele się otrzymaną mieszaninę w młynie sztyftowym szybkoobrotowym i ujednodoradnia się w mieszalniku fluidyzacyjnym. Jako produkt otrzymuje się 50% zaprawę zawiesinową.

Przykład IV. 158 g technicznego 95 procentowego 8-hydroksychinolinianu miedziowego, 309 g technicznego 97 procentowego karbendazymu i 326 g technicznej 92 procentowej karboksyny miesza się w gniotowniku obiegowym z 50 g suchych ługów posulfitowych, 20 g sapogenu T (pochodnej N-metylotauryny i kwasu oleinowego) 50 g krzemionki syntetycznej i 87 g ziemi krzemionkowej. Następnie miele się otrzymaną mieszaninę w młynie strumieniowym i ujednodoradnia się w mieszalniku fluidyzacyjnym. Jako produkt otrzymuje się 75% proszek zawiesinowy.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy zawierający w swym składzie 8-hydroksychinolinian miedziowy, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo ester metylowy kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego lub fungicydy przechodzące w procesie metabolizmu w roślinach w ten związek, a zwłaszcza takie jak 1,2-bis(3-metoksykarbonylo-2-tioureido)benzen lub ester metylowy kwasu 1-/butylokarbamyl-2-benzimidazolo-karbaminowego z dodatkiem lub bez anilidu kwasu 2,3-dwuhydro-6-metylo-1,4-oksatiinokarboksylowego-5.