



Patent dodatkowy
do patentu nr ———

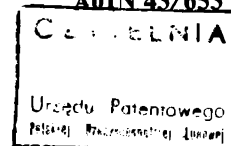
Zgłoszono: 86 12 31 (P. 263471)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 88 09 01

Opis patentowy opublikowano: 1990 03 31

Int. Cl.⁴ A01N 43/52
A01N 43/42
A01N 43/653



Twórcy wynalazku: Jadwiga Gorska-Poczopko, Janina Ptaszkowska, Edmund Bakuniak,
Aniela Choinka

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

Środek grzybobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy do długotrwałego zabezpieczania roślin przed chorobami, wywołanymi przez grzyby pasożytnicze, w tym również przed mączniakami prawdziwymi.

Do zwalczania chorób roślin przenoszonych przez nasiona stosuje się t.zw. zaprawy nasienne, czyli preparaty zawierające związki chemiczne o działaniu grzybobójczym. Do niedawna stosowano organiczne związki rtęci, które jednak ze względu na swoją toksyczność dla ludzi i zwierząt ciepłokrwistych zostały w kraju wycofane. Walory organicznych połączeń rtęci 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 grzybobójczych, stosowanych jako zaprawy nasienne np. mieszaniny karbendazymu z tiuramem, środki zawierające jako substancję aktywną sole 8-hydroksychinoliny, substancje grzybobójcze z grupy oksatiin, triazoli, pirymidyn.

Znany jest również sposób otrzymywania kompleksów miedziowych pochodnych oksyny, które mogą znaleźć zastosowanie jako środki grzybobójcze. Znane są również środki grzybobójcze, których substancję biologicznie aktywną stanowią mieszaniny zawierające w swym składzie sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym np. w mieszaninach z karboksyną i karbendazymem wg opisu patentowego nr 101 686 względnie w mieszaninach z karboksyną wg opisu patentowego nr 104 335 lub pochodnymi o-fenyleneodwuaminy z opisu patentowego nr 103 967 czy tiuramem wg opisu patentowego nr 121 461. Środki te jednak nie zabezpieczają roślin przed mączniakami prawdziwymi i mają ograniczony zakres stosowania.

W ostatnim czasie jako zaprawy nasienne stosowane są często związki z grupy triazoli jak np. Baytan Universal 19,5 zawierający 15% triadimenolu, 2,5% imizalilu, 2% fuberidazolu. Związki te, działając skutecznie w zabezpieczeniu roślin przed mączniakiem prawdziwym i grzybami głównymi nie zwalczają wielu chorób przenoszonych przez nasiona jak fuzariozy, halmintosporiozy i inne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że środek zawierający sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedzi z kwasem salicylowym (zwaną dalej kompleksem) w mieszaninie z benzimidazol-2-ilo karbaminianem metylu (karbendazymem) użytymi w stosunku od 1:1 do 1:2 i 2-/4-chlorofenoksy-/3,3-dimetylo-1-/1,2,4-triazol-1-ilo-/2-butanolem (triadimenolem) w ilości od 0,1 do 5 części wagowych na 1 część wagową mieszaniny zwalcza bardzo skutecznie wiele grzybów pasożytniczych i na skutek synergetycznego działania mieszaniny substancji aktywnych charakteryzuje się silnym i długotrwałym działaniem, w tym również na mączniaki prawdziwe.

Środek wg wynalazku może zawierać ponadto znane i stosowane nośniki mineralne, rozcieńczalniki, środki powierzchniowo-czynne oraz można go łączyć ze znanymi substancjami odstraszającymi ptaki lub zwalczającymi owady, a także z substancjami wzrostowymi lub barwnikami.

W badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybach testowych *Fusarium culmorum* i *Phoma betae* oraz *Helminthosporium gramineum* według metody hamowania wzrostu kolonii grzyba, polegający na dodawaniu określonych stężeń substancji czynnej do pożywki agarowej, a następnie zakażeniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym stwierdzono we wszystkich przypadkach wzmożeniowe działanie środka wg wynalazku względem substancji znanych. Wyniki podano w tabelach I, II, III.

T a b e ł a I
Strefa wzrostu w mm,
charakteryzująca działanie grzybotwórcze środka wg wynalazku,
badanego na *Fusarium culmorum*

Środek badany	Kontrola bez środka	Stężenie w mg/l									Najniższe stężenie całkowicie hamujące wzrost grzybní w mg/l
		1000	500	250	125	62,5	31,25	15,6	7,8	3,9	
Kompleks	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,2	25,2	26,5	31,25
Karbendazym	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	20,7	15,7
Triadimenol	45,0	0,0	0,0	7,5	8,5	12,2	14,5	20,0	25,0	30,0	500,0
Karbendazym + kompleks w proporcji 1 : 1	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,0	12,0	12,2	32,25
Środek wg wynalazku: kompleks + karbendazym + triadimenol w proporcji:											
a/ 1 : 1 : 1	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<3,9
b/ 3 : 4 : 1,5	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,7	14,0	15,6
c/ 0,5 : 0,4 : 3	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	11,0	15,6

Tabela II
Strefa wzrostu w mm
charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku,
badanego na *Phoma betae*

[illegible]

T a b e l a I I I
Strefa wzrostu w mm,
charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku,
badanego na *Helminthosporium gramineum*

Środek badany	Kontrola bez środka	Stężenie w mg/l									Najniższe stężenie całkowicie hamujące wzrost grzybni w mg/l
		1000	500	250	125	62,5	31,25	15,6	7,8	3,9	
Kompleks	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	14,2	16,0	17,7	22,5	27,2	125
Karbendazym	45,0	23,0	25,0	26,0	35,0	35,0	36,0	37,0	41,0	43,0	>1000
Triadimenol	45,0	11,7	16,0	20,7	25,0	33,2	36,2	40,5	45,0	45,0	>1000
Środek wg wynalazku: kompleks + karbendazym + triadimenol w proporcji:											
a/ 1 : 1 : 1	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,2	20,0	22,7	30,5	62,5
b/ 3 : 4 : 1,5	45,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,7	30,5	34,5	36,7	62,5
c/ 0,5 : 0,4 : 3	45,0	0,0	0,0	0,0	6,2	7,7	8,5	13,7	18,5	24,2	250

W doświadczeniu laboratoryjnym, w którym zastosowano grzyb *Fusarium culmorum* — znany patogen kłosów zbóż — Tabela I, szczególnie silne działanie wzmoczeniowe wykazał środek wg wynalazku w proporcji a/ hamując całkowicie wzrost grzybni w stężeniu poniżej 3,9 mg/l. Środek wg wynalazku w proporcjach a/, b/, c/ hamował wzrost grzybni *Fusarium culmorum* w stężeniach znacznie niższych niż substancje wyjściowe, a także niższym niż mieszanina karbendazymu z kompleksem. Sam triadimenol odznaczał się bardzo słabym działaniem w stosunku do *fusarium culmorum*, a zatem dodatek tego związku do mieszanin karbendazymu z kompleksem wykazywał wybitne działanie wzmoczeniowe.

Tabela II przedstawia wyniki doświadczenia laboratoryjnego z grzybem *Phoma betae* — patogenem zgorzeli siewek buraka. Bardzo wyraźne jest działanie wzmoczeniowe środka według wynalazku w proporcji a/ (stężenie całkowicie hamujące wzrost grzybni 31,25 mg/l), a zwłaszcza w proporcji b/ (stężenie hamujące 3,9 mg/l) w porównaniu z substancjami czynnymi stosowanymi indywidualnie (kompleksem — stężenie hamujące 250 mg/l, a zwłaszcza karbendazymem — stężenie hamujące 1000 mg/l i triadimenolem stężenie hamujące 1000 mg/l).

Środek wg wynalazku w proporcjach a i b był również znacznie skuteczniejszy od mieszaniny kompleksu z karbendazymem, co świadczy o wzmoczeniowym działaniu dodatku triadimenolu.

Tabela III przedstawia wyniki badań laboratoryjnych na znanym patogenie zbóż — *Helminthosporium gramineum*. Środek wg wynalazku w różnych proporcjach całkowicie hamował wzrost grzybni już w stężeniu 62,5–250 mg/l, wykazując działanie wzmoczeniowe w porównaniu z substancjami czynnymi stosowanymi indywidualnie.

Środek wg wynalazku w różnych proporcjach badano również w teście np. zkażonych nasionach żyta. Nasiona żyta, pozbawione zdolności kiełkowania przez wyjałowienie w autoklawie zakażono zarodnikami *Fusarium culmorum*. Po obsuszeniu nasion zaprawiano je badanymi substancjami i wykładano na powierzchni zestalonej pożywki agarowej w szalkach Petri (po 50 nasion w szalce, po 4 powtórzenia — szalki dla każdej kombinacji). Po okresie inkubacji liczono ilość nasion porażonych, obliczano % porażenia oraz skuteczność zabiegu w %. Wyniki podano w tabeli IV.

Tabela IV
Wyniki badania środka wg wynalazku na nasionach żyta,
zakażonych *Fusarium culmorum*

Środek badany	Dawka w g/100 kg nasion		% porażenia nasion	Skuteczność w %
	preparatu	w tym substancji czynnych		
Triadimenol	200	100	33,2	66,8
Kompleks	200	100	9,6	90,4
Triadimenol 15% + imazalil 2,5% /1-/2-/2,4-dichlorofenylo-/2/2-propenyloksy/-etylo/1H-imidazol + fuberidazol 2% /2-/2-furylo/benzimidazol/	200	39	53,8	46,2
Środek wg wynalazku kompleks + karbendazym + triadimenol w proporcji:				
a/ 1 : 1 : 1	200	60	0,0	100
b/ 3 : 4 : 1,5	200	85	2,2	97,8
c/ 0,5 : 0,3 : 3	200	39	12,6	87,4
Kontrola	—	—	100,0	0,0

Jak widać z wyników przedstawionych w tabeli IV najlepszą pełną skuteczność uzyskano stosując środek według wynalazku w proporcji a/ (1 : 1 : 1) w dawce 60 g s.a. na 100 kg nasion. Bardzo dobrą skuteczność wykazał też środek w proporcji b/ (3 : 4 : 1,5) a nawet w proporcji c/ (0,5 : 0,4 : 3) w dawce zaledwie 39 g s.a./100 kg nasion, co świadczy o silnym działaniu wzmożonym środka.

Środek wg wynalazku badano również w doświadczeniu szklarniowym. Nasiona pszenicy zaprawiono środkiem wg wynalazku wg przykładu II oraz znanymi wzorcami i wysiewano do doniczek z glebą po 50 g nasion do doniczki. Każdą kombinację doświadczalną, jak również kontrolną (nasiona bez zaprawienia) stanowiły 3 doniczki. W tydzień po skielkowaniu nasion siewki pszenicy zakażono zarodnikami mączniaka zbóż (*Erysophe graminis*). Zakażenie powtarzano co tydzień. Po 60 dniach oceniano porażenie roślin przez mączniaka zbóż i obliczano skuteczność zabiegu w %. Wyniki podano w tabeli V.

Tabela V
Skuteczność środka zastosowanego jako zaprawa nasienna
w zapobieganiu infekcji siewek pszenicy przez mączniaka
Działanie długotrwałe — obserwacja po 60 dniach

Środek badany	Dawka w g/100 kg nasion			% porażenia w stosunku do kontroli	skuteczność w %
	preparat	w tym s.a	w tym triadimenol		
triadimenol + fuberidazol + imazalil	200	39	30	70,0	30,0
kompleks + karbendazym w proporcji 1 : 1	200	100	—	100,0	0,0
Środek wg wynalazku 2,5% kompleksu + 2% karbendazymu + 15% triadimenolu	200	39	30	55,0	45,0
Kontrola /bez zaprawiania/	—	—	—	100,0	0,0

Jak wynika z danych, przedstawionych w tabeli V środek według wynalazku jeszcze w 60 dni od momentu skielkowania nasion i pierwszego zakażenia chronił w 45% siewki pszenicy, podczas gdy wzorzec zawierający tę samą ilość triadimenolu i dodatków uzupełniających chronił siewki zaledwie w 30%, a pozostały wzorzec nie działał zupełnie. Świadczy to o długotrwałym działaniu środka wg wynalazku zastosowanego jako zaprawa w ochronie siewek pszenicy przed mączniakiem prawdziwym.

Jak wynika z tabel I-V środek wg wynalazku działa kompleksowo na wiele gatunków grzybów pasożytniczych, w szczególności na patogeny zbóż w tym również na trudnego do zwalczania mączniaka zbóż. Środek wg wynalazku wykazuje silne działanie wzmożeniowe w stosunku do poszczególnych jego komponentów, a także w stosunku do mieszaniny karbendazymu z kompleksem co prowadzi do ogólnego bardzo znacznego obniżenia dawek substancji czynnej, niezbędnych do pełnego efektu ochronnego. Jednocześnie środek wg wynalazku, stosowany do zaprawiania nasion chroni przez długi okres (do 60 dni) siewki i młode rośliny zbóż przed infekcją mączniaka zbóż (*Erysiphe graminis*) co czyni zbędnym pierwszy zabieg opryskiwania zbóż dla zwalczania mączniaka. Pozwala to na znaczne ograniczenie chemizacji środowiska.

Środek według wynalazku może być wytwarzany i stosowany w postaci proszków zawieszinowych, proszków do zaprawiania, proszków do opylania, roztworów emulgujących, past lub tabletek. Środek grzybobójczy zawiera oprócz substancji biologicznie czynnej odpowiedni nośnik taki jak kaolin, ziemia krzemionkowa kopalna lub krzemionka syntetyczna, bentonit, talk albo rozcieńczalniki organiczne takie jak alkohole alifatyczne, glikol etylenowy lub oleje mineralne oraz środki powierzchniowo-czynne, emulgatory, dyspergatory i zwilzacze takie jak sole amonowe sodowe lub wapniowe, kwasy lignino-sulfonowe, pochodne alkilo lub arylosulfonowe, pochodne N-metylotauryny albo produkty addycji tlenu etylenu z alkilofenolami. Preparaty handlowe mogą zawierać także inne komponenty takie jak środki buforujące, zagęszczające, zwiększające przyczepność lub przeciw pniące albo barwniki. Do środków grzybobójczych można wprowadzać również środki owadobójcze, substancje wzrostowe czy substancje odstraszające ptaki.

Niżej podane przykłady ilustrują bliżej sposób wytwarzania środka grzybobójczego wg wynalazku.

Przykład I. Odważone surowce w ilości 10 kg soli kompleksowej 8-hydroksychinolinianu miedzi (kompleksu), 10 kg 2-/4-chlorofenoksy/-3,3-dimetylo-1-/1,2,4-triazol-1-ilo/-2-butanolu/-triadimenolu/, 10 kg benzimidazolu-2-ilokarbaminianu metylu (karbendazmu), 7 kg soli wapniowej kwasów ligninosulfonowych (Klutanu), 2 kg adduktu tlenu etylenu z nonylofenolem (Rokafenolem N-8) i 61 kg kaolinu miesza się, a następnie mikronizuje. W wyniku tych operacji otrzymuje się środek grzybobójczy w postaci proszku zwilżanego, który w 1 kg zawiera 300 g substancji biologicznie czynnych.

Przykład II. Odważone surowce w ilości 2,5 kg kompleksu, 15 kg triadimenolu, 2 kg karbendazymu, 4 kg soli sodowej kondensatu kwasu naftalenosulfonowego (Dyspergatora NNO), 2 kg Rokafenolu N-8, 51,5 kg kaolinu i 23 kg talku miesza się, a następnie mikronizuje. W wyniku tych operacji otrzymuje się środek grzybobójczy w postaci proszku do zaprawiania, który 1 kg zawiera 195 g substancji biologicznie czynnych.

Przykład III. Odważone surowce w ilości 7,5 kg triadimenolu, 15 kg kompleksu, 20 kg karbendazmu dysperguje się w roztworze zawierającym 32 kg wody, 7 kg Klutanu, 0,5 kg Rokafenolu N-8 i 10 kg glikolu etylenowego, a następnie miele w młynku perełkowym. Otrzymaną zawiesinę homogenizuje się z 8 kg 2% roztworu soli sodowej heterosacharydu i w ten sposób otrzymuje się środek grzybobójczy w postaci płynnej, który w 1 l zawiera 450 g substancji biologicznie czynnych.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy zawierający oprócz znanych składników pomocniczych takich jak środki dyspergujące, zwilżające, emulgujące i nośniki, jako substancję czynną mieszaninę soli kompleksowej 8-hydroksychinolinianu miedzi z kwasem salicylowym z benzimidazol-2-ilokarbaminianem metylu w stosunku od 1 : 1 do 1 : 2, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo od 0,1 do 5 części wagowych 2-/4-chlorofenoksy/-3,3-dimetylo-1-/1,2,4-triazol-1-ilo/-2-butanolu na 1 część wagową mieszaniny.