

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

104324

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.01.77 (P. 195703)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Int. Cl.² A01N 9/02

Twórcy wynalazku: Janina Joanna Miernik, Janusz Świętosławski,
Barbara Kurowska, Zofia Zimińska, Edmund
Bakuniak, Jerzy Banaś, Jadwiga Gorska-Poczopko
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 wywoływanych przez grzyby pasożytnicze stosowane 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 nasiennych 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 karboksyny z 8-hydroksychinolinianem miedziowym i 2,4,5-trójklorofenolanem miedzi jak również środki zawierające jako substancję czynną sole 8-hydroksychinoliny i substancje grzybobójcze z grupy oksatiin (karboksyna, oksykarboksyna) i inne.

Znany jest również z opisu patentowego francuskiego nr 1 133 717 sposób otrzymywania kompleksów miedziowych pochodnych oksyny, które wg autorów patentu mogą znaleźć zastosowanie jako preparaty grzybobójcze.

Z opisów patentowych: belgijskiego nr 836 526, RFN nr 2 555 730 i skandynawskiego nr 7 514 340, wynika iż sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem N,N-dwumetylodwutiotkarbaminowym o wzorze 2 zwana w dalszym opisie kompleksowym wykazuje własności grzybobójcze. Środki powyższe pomimo, że są lub mogą być stosowane jako środki grzybobójcze nie zwalczają wszystkich grzybów pasożytniczych np. karboksy-

Tablica III

Strefa rozrostu liniowego grzybní w mm charakteryzująca działanie grzybobójcze środka wg wynalazku badanego na *Helminthosporium gramineum*

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie w ppm												
			1000	500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9	0,4	0,2
1.	Kompleks (znany)	44,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	8,2	10,8	15,2
2.	Karboksyna (znany)	44,0	0,0	0,0	2,8	4,2	7,0	7,0	8,2	8,2	8,2	17,0	20,0	20,0	20,0
3.	Kompleks + karboksyna 1 : 1 (środek wg wynalazku)	44,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	10,4	13,8

Tablica IV

Strefa rozrostu liniowego grzybní 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.	Kompleks (znany)	25,0	0,0	0,0	3,6	3,6	3,6	6,0	10,0	10,4	12,0	15,0		
2.	Karboksyna (znany)	25,0	0,0	1,0	1,0	4,2	6,0	7,0	10,0	10,0	12,0	13,2		
3.	Kompleks + karboksyna 1 : 1 (środek wg wynalazku)	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	7,0	10,0	12,0		

na z tiuramem nie zwalcza mączniaków właściwych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną mieszaninę związku o wzorze ogólnym 1, w którym $X=0$ lub 1 lub 2 a zwłaszcza karboksyny ze związkiem o wzorze 2, działa na wiele gatunków grzybów pasożytniczych i na skutek synergetycznego działania mieszaniny substancji czynnych charakteryzują się wysoką skutecznością.

Środek według wynalazku zawiera ponadto znane i stosowane nośniki mineralne lub organiczne, rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki, środki powierzchniowo czynne 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*, *Phoma betae*, *Alternaria tenuis*, *Helminthosporium gramineum*, *Ophiobolus graminis*, według metody rozrostu liniowego grzybni polegającej na dodawaniu określonych stężeń substancji czynnej do pożywki agarowej, a następnie zakażeniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym, stwierdzono w wielu przypadkach wzmożone działanie środka według wynalazku.

W tablicy I zestawiono rezultaty badań środka według wynalazku na grzybie *Phoma betae* porażającym wraz z zespołem innych grzybów glebowych młode siewki buraków i innych upraw. Zarówno kompleks jak i karboksyna stosowane pojedynczo działały słabiej. Przy zastosowaniu mieszaniny kompleksu z karboksyną odnotowano wysoki efekt synergetyczny.

W tablicy II zestawiono wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie *Alternaria tenuis*. Działanie samego kompleksu na tego grzyba było bardzo efektywne — całkowite hamowanie rozrostu liniowego grzybni uzyskano już w stężeniu 15,6 ppm substancji czynnej. Natomiast karboksyna działa słabo, dopiero przy 500 ppm uzyskano w pełni efekt. W mieszaninie karboksyny z kompleksem uzyskano nieoczekiwany efekt synergetyczny, stężenie całkowicie hamujące rozwój grzybni wynosi 7,8 ppm.

W tablicy III przedstawiono efekt działania środka wg wynalazku stosowanego na groźnym grzybie *Helminthosporium gramineum* wywołującym pasiałość liści jęczmienia. Sam kompleks działał efektywnie przy stężeniu 3,9 ppm natomiast karboksyna wykazywała działanie dopiero w stężeniu 500 ppm. Mieszanina wg. wynalazku wykazała nieoczekiwany efekt synergetyczny.

W tablicy IV zestawiono wyniki badań laboratoryjnych przeprowadzonych na grzybie *Ophiobolus graminis* porażającym pszenicę. Działanie kompleksu wynosiło 62,5 ppm, a karboksyny 125 ppm. W mieszaninie karboksyny z kompleksem uzyskano nieoczekiwany efekt synergetyczny. Działanie środka wg wynalazku jest widoczne w stężeniu 3,9 ppm.

Jak wynika z tablic 1—4 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 lub 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 mieszają się z odpowiednimi nośnikami mineralnymi lub organicznymi takimi jak kaolin, krzemionka kopalna albo syntetyczna, bentonit, talk, mąka zbożowa albo mączka z kory drewna lub lupin orzechów włoskich, rozcieńczalnikami lub rozpuszczalnikami organicznymi takimi jak alkohol metylowy lub etylowy, glikol etylenowy albo oleje mineralne oraz środkami powierzchniowo czynnymi, emulgatorami, dyspergatorami 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 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 lub przeciw pieniące albo barwniki.

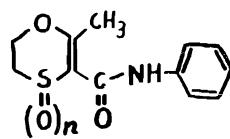
Preparaty handlowe mogą zawierać również znane substancje odstraszające ptaki lub znane środki owadobójcze, a także substancje wzrostowe i inne fungicydy.

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

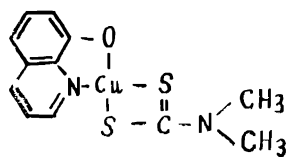
Przykład. 300 g technicznej karboksyny i 300 g kompleksu o wzorze 2 po przeliczeniu na substancję 100% mieszają się w gniotowniku obiegowym z 20 g Alfenolu 8 i 50 g Klutanu z taką ilością ziemi krzemionkowej, aby otrzymać 1000 g preparatu. Następnie miele się otrzymaną mieszaninę w młynie sztyftowym szybkoobrotowym, albo w młynie strumieniowym i ujednaradnia w mieszalniku fluodyzującym. Jako produkt otrzymuje się 60% zaprawę zawieszinową.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy, 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 2 stanowiącym sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem N,N-dwumetylodwutiotkarbaminowym.



wzór 1.



wzór 2.