



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,9/02

Zgłoszono: 24.III.1969 (P 132 530)

Pierwszeństwo:

MKP A01n 9/02

Opublikowano: 20.08.1974

Właściciel patentu: N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holandia)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy środek grzybobójczy do traktowania nasion, zawierający jako czynny składnik mieszaninę soli miedziowej 8-hydroksychinoliny i 5-karbanilido-6-metylo-1-oksa-4-tiocykloheksenu-5 oraz substancje nośnikowe i pomocnicze.

Środek grzybobójczy według wynalazku działa hamując na rozwój grzybów, szczególnie na nasionach. We francuskich opisach patentowych nr nr 1 477 059 i 1 477 061 i opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 249 499 opisane są 5-karbonamido-6-metylo-1-oksa-4-tiocyklohekseny-5 o wzorze 1, w którym X oznacza rodnik karbonamidowy w szczególności rodnik o wzorze 2, w którym R oznacza wodór lub metyl, R' oznacza alkil, alkenyl, cykloalkil, aryl lub podstawiony aryl. Spośród pochodnych 1-oksa-4-tiocykloheksenu-5 szczególnie godna uwagi jest pochodna 5-karbanilido-6-metylo-1-oksa-4-tiocykloheksenu-5.

We francuskich opisach patentowych nr nr 1 477 061 i 1 477 062 omówione są odpowiednie pochodne, w których do atomu siarki w pierścieniu przyłączono jeden lub dwa atomy tlenu tak jak w sulfotlenkach lub sulfonach. W opisach tych zaznaczono, że związki te są użyteczne dla ochrony roślin i nasion przed roślinnymi grzybami patogennymi. Opisano przy tym systemiczną (układową) czynność grzybobójczą tych związków. Jednak ujemną stroną pochodnych 1-oksa-4-tiocykloheksenu-5 jest to, że są one w zasadzie nieczynne na tak szkodliwe grzyby roślinne jak *Penicillium* Sp. *Septoria nodorum* i inne.

2

Obecnie stwierdzono, że spektrum przeciwrzybicze związków cytowanych wyżej, a szczególnie 5-karbanilido-6-metylo-1-oksa-4-tiocykloheksenu-5, może być znacznie rozszerzone przez dodanie soli miedziowej 8-hydroksychinoliny, przy czym w wielu przypadkach występuje nieoczekiwane efekt współdziałania. Dla zachowania zwięzłości, w dalszym ciągu opisu sól miedziowa 8-hydroksychinoliny będzie nazwana „chinolinolanem miedziowym” a 5-karbanilido-6-metylo-1-oksa-4-tiocykloheksenu-5 — „karbanilidotiooksyną”.

Nowe środki grzybobójcze, a szczególnie mieszanina chinolinolanu miedziowego z karbanilidotiooksyną odznaczają się wysoką aktywnością przeciwko zarówno wewnętrznym jak i zewnętrznym grzybom patogennym.

Tak więc, środek według wynalazku jest wysoce aktywny w stosunku do grzybów klasy *Bosidiomycetes* takich jak *Rhizoctonia* Kuhl i *Uromyces phaseoli* typica Arth, które są grzybami patogennymi roślin żyjących w glebie. Środek grzybobójczy według wynalazku jest również szczególnie aktywny przeciw wewnętrznym grzybom zboża i kukurydzy, takim jak *Ustilago nuda*, który jest przenoszony przez nasiona.

Należy zaznaczyć, że dotychczas jedynie przez bardzo staranne działanie gorącą wodą można było zwalczać zakażenie nasion grzybem *Ustilago*.

Środek grzybobójczy według wynalazku jest również wysoce aktywny w stosunku do innych zewnętrznych grzybów patogennych takich jak *Tilletia Caries*, *Septoria nodorum*, *Fusarium graminearum* i *Rusarium nivale*.

Chinolinolan miedziowy używano dawniej do zwalczania zakażenia zewnętrznego grzybem patogennym, na ogół w ilości około 30 g na 100 kg nasion. Jednakże sól miedziowa jest bezużyteczna w zwalczaniu wewnętrznych grzybów u wspomnianych powyżej gatunków.

Środek grzybobójczy według wynalazku, stanowiący mieszaninę chinolinolanu miedziowego i karbanilidotioksyny o zawartości 1—3 części wagowe chinolinolanu w stosunku do 5—15 części wagowych karbanilidotioksyny wykazuje nieoczekiwaną aktywność grzybobójczą znacznie wyższą od tej, której można się było spodziewać w wyniku zmieszania dwóch substancji.

Występujący synergizm pozwala zastosować środek zarówno do zwalczania zewnętrznych jak i wewnętrznych grzybów na ziarnach nasion.

Środki według wynalazku w szczególności zawierają od 10—60 części wagowych chinolinolanu miedziowego w stosunku do 112,5 części wagowych karbanilidotioksyny.

Na ogół skuteczne są środki grzybobójcze zawierające 10—20 części wagowych chinolinolanu miedziowego, 40—60 części wagowych karbanilidotioksyny; resztę stanowią substancje nośnikowe i pomocnicze. Środki te stosuje się w ilościach 100—300 g na 100 kg nasion pszenicy lub jęczmienia.

Środki grzybobójcze zawierające 10 do 20 części wagowych chinolinolanu miedziowego i 5—10 części wagowych karbanilidotioksyny, przy czym pozostałość stanowią substancje nośnikowe i pomocnicze, działają skutecznie przy stosowaniu ich w ilościach 100—300 g na 100 kg nasion owsa.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Środek do traktowania nasion jęczmienia lub pszenicy.

karbanilidotioksyna	100 g
chinolinolan miedziowy	30 g
nośniki mineralne	
i substancje pomocnicze	70 g

Razem 200 g

Na ogół 100—300 g tego preparatu wystarcza do zabezpieczenia 100 kg nasion jęczmienia lub pszenicy.

Przykład II. Środek do traktowania nasion owsa

karbanilidotioksyna	15 g
chinolinolan miedziowy	30 g
nośniki mineralne	
i substancje pomocnicze	155 g

Razem 200 g

Na ogół 100—300 g tego środka wystarcza do zabezpieczenia 100 kg owsa.

Środek według wynalazku może być stosowany do zwalczania, oprócz wspomnianych już grzybów, *Ustilago tritici* w nasionach pszenicy, *Ustilago nuda* i *Ustilago hordei* w nasionach jęczmienia, *Ustilago avenae* w nasionach owsa, a także *Septerium*, *Fusarium* i *Penicillium Species* w jęczmieniu, pszenicy i owsie. Środek według wynalazku działa przeciwgrzybiczo na nasiona ale może także działać zabezpieczająco przeciwko insektom gleby jak również stanowić środek odstraszający ptaki po dodaniu odpowiednich dodatków.

Jako insektycydy można stosować — sześciocykloheksan heptechlor, oraz organiczne związki fosforu i innych. Przykładem środka odstraszającego ptaki jest antrachinon.

Przykład III. Środek o działaniu uniwersalnym.

33,5% karbanilidotioksyny
10% chinolinolanu miedziowego
16,6% (lindano) γ -sześciocykloheksanu
16,6% antrachinonu
16,3% kaolinu
5% alkiloarylosulfonianu wapnia i polioksyetylenowej pochodnej alkilofenolu
2% siarczanu ligninosodowego

300 g takiej mieszanki stosuje się na 100 kg nasion. Oprócz zastosowania środków według wynalazku jako środków dezynfekcyjnych, można je stosować do zabezpieczenia owoców przeciw *Penicillium Sp* i innym grzybom, oraz jako środków grzybobójczych dla drzew, papieru, tekstylii i innych materiałów przemysłowych.

Na polu przemysłowego działania przeciwgrzybowego związki karbanilidotioksyny i chinolinolanu miedziowego zaspokajają wszystkie problemy zabezpieczenia, których rozwiązania były niedoskonałe z powodu trudności w sposobie ich stosowania.

Przykład IV. W pierwszej grupie testów przygotowano jedenaście sproszkowanych mieszanek do traktowania nasion. Stosowano dwie części karbanilidotioksyny (112,5 g i 56,2 g) i trzy części chinolinolanu miedziowego (10,20 i 30 g). Mieszanki otrzymano przez zmieszanie preparatu „Vitavex” (Rubber Company), zawierającego 75% wagowo karbanilidotioksyny, następnie technicznie czystego chinolinolanu miedziowego, kaolinitu jako nośnika i 1% wagowo (całej mieszanki) siarczanu ligninosodowego podane dawki stosowano do traktowania 100 kg nasion. 112,5 g karbanilidotioksyny było ilością wystarczającą do zniszczenia grzyba *Ustilago*. Mieszanki zostały uzupełnione do 200 g przez dodanie nośników mineralnych, substancji pomocniczych, klejących i nawilżających, obojętnych do substancji czynnych. Mieszanki zostały przygotowane w taki sposób, że średnia wielkość otrzymanego ziarna pozwala na całkowite zatrzymanie proszku na nasieniu i całkowite pokrycie nim nasienia.

Tablica I

Mieszanki testowe (ilości w gramach)

Nr	5-karbanilido-6-metylo-1-oksa-4-tiocykloheksen-5	Chinolinolan miedziowy	Nośniki mineralne i substancje pomocnicze
1	112,5	0	87,5
2	112,5	10	77,5
3	112,5	20	67,5
4	112,5	30	57,5
5	56,2	0	143,8
6	56,2	10	133,8
7	56,2	20	123,8
8	56,2	30	113,8
9	0	10	190
10	0	20	180
11	0	30	170

Nasiona użyte do tego testu były zakażone nasionami pszenicy odmiany Etoile de Choisy. Powierzchnia nasion została w większości doprowadzona do równych rozmiarów przez wymieszanie nasion z suchym sproszkowanym środkiem w butlach szklanych, które były podłączone do urządzenia do mechanicznego mieszania w równych okresach czasu. Wizualne badanie zostało zakończone gdy osiągnięto jednolitą powłokę i gdy powstała jedynie nieznaczna ilość proszku na powierzchni butli. Badanie prowadzono stosując test Ulsters. Z każdej z jedenastu badanych próbek pobrano 100 ziaren i podzielono równo na 10 szalek Petriego zawierających agar. 100 czystych ziaren zostało podobnie umieszczonych na szalkach Petri. Badanie szalek Petriego i obliczanie ilości kolonii grzybów przeprowadzono po 5 dniach od chwili rozpoczęcia doświadczenia.

Tablica II
Wyniki obliczeń

Mieszanka nr	Grzyby (liczba kolonii)		
	Septoria nodorum	Fusarium nivale	Penicillium Sp
Kontrola	26	5	11
1	11	1	9
2	0	1	2
3	0	0	0
4	0	0	0
5	20	3	12
6	3	0	0
7	0	0	1
8	0	0	0
9	8	6	2
10	7	6	1
11	11	4	1

Działanie grzybobójcze produktu wyrażono następującym wzorem:

$$\frac{T - t}{T} = 100$$

w którym T oznacza ilość kolonii grzyba w próbce nasion, a t oznacza ilość kolonii grzyba w nasionach potraktowanych preparatem grzybobójczym. Wyniki obrazuje następująca tablica.

Tablica III
Czynność grzybobójcza w %

Mieszanka nr	Septoria nodorum	Fusarium nivale	Penicillium Sp
1	57,6	80	18,2
2	100	80	81,8
3	100	100	100
4	100	100	100
5	23,07	40	0
6	88,4	100	100
7	100	100	90,9
8	100	100	100
9	69,2	0	81,8
10	73,07	0	90,9
11	57,6	20	90,9

Wyniki zebrane w tablicy III wskazują na wyraźny efekt synergizmu, gdy chinolinolan miedziowy stosowano razem z karbanilidotiooksyną. Za zaistnienie efektu synergizmu uważa się fakt, kiedy dwa fungicydy X i Y zastosowane razem dają efekt grzybobójczy większy niż ten jaki dają X i Y zastosowane oddzielnie w tych samych ilościach jak w mieszaninie.

Przykład V. Badanie Septoria nodorum.

Karbanilidotiooksyna w ilości 56,2 g wykazuje aktywność 23,07% chinolinolan miedziowy w ilości 20 g — w 73%, suma tych efektów wynosi 96,07%. Pomimo to preparat nr 7, zawierający 56,2 g karbanilidotiooksyny i 20 g chinolinolanu miedziowego wykazuje odpowiadającą 100%. 30 g chinolinolanu miedziowego wykazuje aktywność odpowiadającą 57,6%. Suma efektu tych 30 g plus 56,2 g karbanilidotiooksyny wynosi 80,67%. Mimo to preparat nr 8 zawierający 56,2 g karbanilidotiooksyny i 30 g chinolinolanu miedziowego wykazuje 100% aktywności grzybobójczej.

Przykład VI. Badanie Fusarium nivale.

Karbanilidotiooksyna w ilości 112,5 g wykazuje 80% aktywności a 20 g chinolinolanu miedziowego nie wykazuje zupełnie aktywności.

Całkowita aktywność powinna wynosić 80%. Tymczasem preparat nr 3 zawierający 112,5 g karbanilidotiooksyny i 20 g chinolinolanu miedziowego wykazuje 100% aktywności grzybobójczej.

Dalej, 30 g chinolinolanu miedziowego wykazuje tylko 20% aktywności grzybobójczej, 56,2 g karbanilidotiooksyny — 60%. Całkowita aktywność powinna więc wynosić 80%. Natomiast preparat nr 8 zawierający 56,2 g karbanilidotiooksyny i 30 g chinolinolanu miedziowego jest grzybobójczy w 100%. Należy zwrócić uwagę na to, że oprócz efektu synergizmu, związki stosowane razem wykazują znakomite działanie dopełniające się nawzajem w aktywności grzybobójczej. Tak więc aktywność karbanilidotiooksyny na Septoria nodorum kształtuje się od 23,07% do 57,5%, podczas gdy aktywność chinolinolanu miedziowego — od 57,6% do 73,07%. Mimo to po zmieszaniu ich razem, w pięciu przypadkach na sześć (preparaty nr 2, 3, 7 i 8) osiągnięto aktywność 100%. Te same wyniki otrzymano w przypadku Fusarium nivale. Podobnie i tutaj większość preparatów zawierających obydwa związki (nr 3, 4, 6, 7 i 8) wykazuje 100% aktywności grzybobójczej. Na koniec, w przypadku Penicillium Sp. wyniki wskazują, że środki według wynalazku (nr 3, 4, 6 i 8) w 100% działają na ten grzyb. Środki według wynalazku można stosować do nasion zarówno w postaci samego proszku lub mieszaniny ze sproszkowanymi stałymi nośnikami takimi jak naturalna glina, dolomit, ksolomit, montmorillonit, attapulgit, mika, talk i pirofilit. Substancje te można stosować do obróbki nasion przez bębnowanie. Środki mogą być stosowane do obróbki nasion w postaci zwilżonej przez dodanie substancji zwilżających omówionych w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 362 873, takich jak np. siarczan sodowo-laurylowy i sól sodowa sulfobursztynianu oktylu. Roztwory wodne zawierające środki według wynalazku i środki nawilżające można stosować do obróbki nasion przez opryskiwanie lub przygotowanie rozrzedzonej papki i rozmieszanie jej z nasionami.

Środek według wynalazku może być również stosowany do zabezpieczenia drewna, zabezpieczenia tekstylii, przede wszystkim tych, które są narażone na szkodliwe działanie wpływów atmosferycznych (tkaniny namiotowe, markizy, worki z piaskiem itd.); traktowanie sznurów, skóry, klejonki itd; zabezpieczania masy celulozowej w stadium wilgoci, traktowanie papieru pakowego, artykułów z materiałów plastycznych itd.; zabezpieczania farb przeciw czynnikom degradującym lub otrzymanie farb mających właściwości grzybobójcze przez dodanie nowych związków grzybobójczych do składników farby.

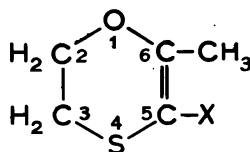
Nowe związki zapewniają w stadium korowania, zaraz po utracie kory kiedy jest jeszcze wystarczający strumień soku roślinnego, głębokie zabezpieczenie dzięki systemicznemu działaniu karbonilidiotiooksyny, podczas gdy nierozpuszczalność chinolinolanu miedziowego zabezpiecza powierzchnię drzewa przed atakami czynników patogennych. Ten sam rezultat można otrzymać przez nasycenie lub rozpylanie preparatu grzybobójczego, na powierzchnię już popiłowanego drzewa,

mimo wolniejszego przenikania działającej substancji.

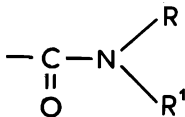
Wszystkie nasiona takie jak na przykład nasiona zbóż, buraków, fasoli, jarzyn i drzew można obrabiać środkami przeciw grzybicznymi według wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę soli miedziowej 8-hydroksychinoliny i 5-karbanilido-6-metylo-1-oksa-4-tiocykloheksenu-5 oraz substancje nośnikowe i pomocnicze.
2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera mieszaninę substancji czynnych w której stosunek wagowy pochodnej chinoliny do pochodnej tioksyny wynosi 1—3 do 5—15.
3. Środek według zastrz. 1—3, znamienny tym, że zawiera dodatkowo środek owadobójczy i środek odstraszający ptaki.



WZÓR 1



WZÓR 2