



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197240
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 12 74
(21) (PV 8922-74)

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 05 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 59/06
A 01 N 59/16
A 01 N 59/20

(72)
Autor vynálezu SZÁVA JENŐ dr., BUDAPEŠŤ (MLR)

(73)
Majitel patentu PÉTI NITROGÉN MŰVEK, VÁRPALOTA (MLR)

(54) Fungicidní prostředek se systemickým účinkem

1

Vynález se týká fungicidního prostředku se systemickým účinkem.

Britský patentový spis číslo 1 109 937 popisuje fungicidy sestávající ze směsi Zinebu nebo Manebu obsahující bazickou sůl mědi. Příprava a vlastnosti Zinebu a Manebu jsou popsány podrobně v US patentových spisech č. 2 504 404 a 3 085 042.

Jak je známo, hydroxid mědi, oxychlorid mědi a oxysulfát mědi jsou nejčastěji užívanými chemikáliemi pro boj s réвовou perenosporou. V případě použití jsou tyto látky prakticky nerozpustné a jsou tudíž velmi stabilní, ale mají nevýhodu pomalého a postupného rozpouštění při různých atmosférických účincích, čímž se vyvolávají fyto-toxické účinky. Tyto fyto-toxické vedlejší účinky vedou k tvoření nekros a žloutnutí nebo červenání listů.

Je také známo, že jisté dithiokarbamáty se mohou použít jako fungicidní prostředky. Tak například ethylen-bis-dithiokarbamát zinku (Zineb) se rozsáhle používá pro potírání plísňových chorob pěstovaných rostlin, například pro potírání réвовé perenospy. Tato látka má příznivý vliv na růst rostlin, ale jeho stabilita je nedostatečná, protože se relativně rychle rozkládá.

Některé komerčně dostupné ochranné prostředky rostlin obsahují jako účinný základ

2

kombinaci výše uvedených dvou chemikálií. Protože tyto chemikálie vzájemně zvyšují účinky jedna druhé, většina těchto komerčně dostupných ochranných prostředků obsahuje 50 až 8 % hmotnostních sloučenin mědi a 20 až 50 % hmotnostních dithiokarbamátového derivátu. Tyto kombinace mohou ovšem také způsobit zhooubné fyto-toxické vedlejší účinky.

Protože rychlost rozkladu dithiokarbamátů se zvyšuje podstatně v přítomnosti sloučenin mědi, známé fungicidní směsi obvykle obsahují 1 až 10 % hmotnostních ferrokyanidů kovu pro potlačení rozkladu dithiokarbamátových sloučenin. Takto se značně sníží rychlost rozkladu a může se zajistit prodloužené fungicidní působení.

Další nevýhodou fungicidních směsí, obsahujících prakticky ve vodě nerozpustné sloučeniny mědi, je, že mají obsahovat relativně vysoké podíly sloučenin mědi, to je relativně mnoho kovové mědi. Aby se zajistil požadovaný fungicidní účinek, tyto kombinace musí obsahovat příležitostně 20 až 40 % hmotnostních kovové mědi.

Nedostatek hořčíku, který se objevuje ve vinné révě při intenzivním použití draselných hnojiv jako důsledek iontového antagonismu, uvolňuje rostlinnou tkáň a způsobuje, že rostlina je extrémně vnímavá

k plísňovým chorobám, čímž se snižuje účinnost fungicidních směsí. Podle současné praxe se lze tomuto vlivu vyvarovat postříkem rostlin, v odděleném stupni, vodným roztokem síranu hořečnatého. Tento postup zvyšuje ovšem značně náklady na ochranu rostlin.

Uvedené nedostatky jsou z převážné části odstraněny u fungicidního prostředku podle vynálezu.

Podstata fungicidního prostředku se systemickým účinkem podle vynálezu je v tom, že jako účinnou látku obsahuje hmotnostně 0,1 až 99,8 % směsi ethylen-bis-dithiokarbamátu hořčíku, soli alkalického kovu a/nebo kovu alkalické zeminy glycyl-N,N-bis-2-hydroxy-5-sulfobenzyl-chelátu mědi a nefytotoxického železitoželeznatého nebo železnatoželezitého komplexu, v přítomnosti 0,1 až 99,9 % inertního ředidla a popřípadě 0,1 až 1 % povrchově aktivní látky, přičemž hmotnostní poměr chelátu mědi ku dithiokarbamátu a ku železitoželeznatému nebo železnatoželezitému komplexu je 5 až 94,5 : 5 až 94,5 : 0,5 až 5.

Hlavní výhoda chelátů mědi je, že jsou, na rozdíl od dosud používaných sloučenin mědi, dobře rozpustné ve vodě, ale neuvolňují ionty mědi do vodného roztoku a tak se nemohou objevit žádné vedlejší fyto toxické účinky. Vzhledem k dobré rozpustnosti chelátů mědi ve vodě se může získat požadovaná fungicidní aktivita u směsí, které obsahují mnohem méně kovové mědi než obvyklé směsi.

Cheláty mědi jsou vedle své dobré rozpustnosti ve vodě stabilní sloučeniny a tudíž zajišťují prodloužený fungicidní účinek.

Dále je důležitou výhodou chelátů mědi, že existují také jejich hořečnaté soli, to je sloučeniny obsahující podstatná množství hořčíku kromě mědi, která se mohou uvolnit. Vzhledem k obsahu aminokyselin a rozpustnosti ve vodě, hořčík obsahující cheláty mědi penetrují do tkání listů a tam ionty hořčíků vytvářejí zpevňovací účinek ve tkáních, čímž se zvyšuje přirozená odolnost rostlin k houbám a tak se zvyšuje účinek fungicidních směsí.

Při venkovních zkouškách prováděných se směsí podle vynálezu bylo zjištěno, že obsah chlorofylu v listech podstatně vzrůstá a na rozdíl od zkoušek prováděných se známými směsí obsahujícími obvyklé ve vodě nerozpustné sloučeniny mědi, neobjevuje se žádný fyto toxický účinek.

V paralelních zkouškách se směsí obsahujícími buď oxychlorid mědi, nebo cheláty mědi, bylo zjištěno, že rostliny ošetřené chelátem mědi mají temnější zelenou barvu než rostliny ošetřené podobnou dávkou oxychloridu mědi a neobjevuje se „měděný šok“ obecně známý a nežádoucí jev, který se vždy objeví, když se použijí nerozpustné sloučeniny mědi.

U chelátů ve vodě rozpustných se požadovaný fungicidní účinek zajišťuje úplně v kon-

centracích odpovídajících obsahu kovové mědi 2,5 až 8 % hmotnostních.

Ve směsích podle vynálezu se mohou měnit relativní podíly tří druhů účinné látky (to je dithiokarbamátové složky, složky chelátu mědi a železitoželeznatého nebo železnatoželezitého komplexu užitého jako stabilizačního činidla) uvnitř rozsáhlých hranic.

Celkový obsah účinné látky směsi podle vynálezu se může měnit hmotnostně mezi 0,1 až 99,8 %. Zvláště výhodné směsi obsahují 5 až 94,5 % organického chelátu mědi, 5 až 94,5 % dithiokarbamátové složky a 0,5 až 5 % stabilizačního komplexu. Vedle účinných látek může směs obsahovat obvyklé přísady, jako jsou povrchově aktivní látky, plnidla, ředidla, adheziva atp.

Vynález je vysvětlen podrobně pomocí následujících neomezuujících příkladů. Díly a procenta jsou míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

a)

Směs obsahující 48 dílů 80% Zinebu, 50 dílů hořečnaté soli glycyl-N-dimethylamino-bis-2-hydroxy-5-sulfobenzyl chelátu mědi a 1 díl kyanoželeznatanu se jemně umele a 1 díl pevného sulfátu mastného alkoholu se smísí s výše uvedenou směsí, aby se získaly lepší adhezní vlastnosti.

b)

Směs 70 dílů 80% Dithanu H45 (ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatohořečnatý), 27 dílů hořečnaté soli glycyl-N-dimethylamino-bis-2-hydroxy-5-sulfobenzyl chelátu mědi, 2 díly kyanoželeznatanu železitého a 1 díl pevného sulfátu mastného alkoholu (látka zvyšující adhezi) se homogenizuje jemným mletím.

Takto získané směsi se mohou rozpustit ve vodě na požadovanou koncentraci a vodné směsi se mohou přímo stříkat na rostliny.

Příklad 2

Porovnávací venkovní zkoušky byly prováděny se směsí podle vynálezu a se známými směsí následujícím způsobem:

a)

0,4% vodná suspenze byla připravena ze známé fungicidní směsi obsahující 15 % Zinebu a množství oxychloridu mědi odpovídající 37,5 % kovové mědi. Tato suspenze byla stříkána na rostliny v množství 800 litrů/ha a toto ošetření se opakovalo šestkrát během vegetačního období.

b)

0,4% vodná suspenze byla připravena z nové fungicidní směsi obsahující 48 % Zinebu, 2 % kyanoželeznatanu železitého a hořečnaté soli glycyl-N-dimethylamino-bis-2-hydroxy-5-sulfobenzyl chelátu mědi v množ-

ství odpovídajícímu 5 % kovové mědi. Tato suspenze se nastříkala na rostliny v množství 800 litrů/ha a toto ošetření se opakovalo šestkrát během vegetačního období.

Během pozorovacího období bylo zjištěno, že rostliny ošetřené novou směsí, obsahující chelát mědi [to je směs b)] mají lepší růstový vzhled než rostliny ošetřené známou směsí obsahující anorganickou sloučeninu mědi [to je směs a)].

Měděný šok nemohl být zjištěn na rostlinách ošetřených směsí b). Listí bylo stejnoměrně zeleně zbarveno, neobjevilo se žádné uvolnění tkání, charakteristické pro rostliny ošetřené sloučeninami dithiokarbamátů kovu.

Rostliny ošetřené směsí b) dostaly dostatečnou dávku hořčíku, a tak nemohlo být zjištěno žádné žloutnutí listí, charakteristic-

ký to symptom nedostatku hořčíku a pozorovatelný na rostlinách ošetřených směsí a). Dále paralýza svazkových úponků, která je dalším charakteristickým symtmem nedostatku hořčíku, se také objevila méně často u rostlin ošetřených směsí b) než u rostlin ošetřených směsí a).

Na révových keřích ošetřených směsí b) zůstávaly listy na podzim zelené, před vinobraním, po delší dobu než na keřích ošetřených směsí a) a nekrosa se objevila mnohem méně často. Tak jako výsledek prodloužené fotosyntézy i obsah cukru ve zralých hroznech získaných po ošetření směsí b) byl vyšší, než obsah získatelný po ošetření směsí a).

Výsledky výše uvedených zkoušek jsou shrnuty v tabulce 1.

TABULKA 1

Směs použitá pro postřik	Paralýza svazčitých úponků		Obsah cukru v moštu mg/l
	20. 7. 1972	27. 8. 1972	
směs a)	0,8 %	18 %	16
směs b)	0,9 %	4 %	19
voda	0,75 %	19 %	14

Příklad 3

Při venkovní zkoušce révové keře (odrůda: „Kadarka“) byly ošetřeny proti prachové plísni. Ošetření bylo provedeno postřikem na rostliny v množství 800 l/ha 0,4-procentní vodnou suspenzí příslušných fungicidních směsí.

a)

V porovnávacím pokusu směs obsahovala jako účinnou látku 15 % Zinebu a oxychlorid mědi odpovídající 37,5 % kovové mědi.

b)

Ve zkušební pokusu směs obsahovala

jako účinnou látku 48 % Zinebu, 2 % kyanozelznatanu železitého a hořečnatou sůl glycy-l-N-dimethylamino-bis-2-hydroxy-5-sulfobenzyl chelátu mědi v množství odpovídající 5 % kovové mědi.

Zkoušky ukázaly, že poměr infekčnosti rostlin ošetřených směsí b) navzdory nízkému obsahu mědi, byl nižší, než u rostlin ošetřených směsí a). To se může zčásti přičíst přítomnosti hořčíku, který zvyšuje účinnost fungicidní směsi zpevněním listových tkání a zčásti použitím ve vodě rozpustné sloučeniny mědi.

Výsledky těchto pokusů jsou shrnuty v tabulce 2.

TABULKA 2

Směs užitá pro postřik	Infekční stupeň ošetřených parcel, %					
	10. 7.	20. 7.	27. 7.	7. 8.	16. 8.	27. 8.
směs a)	2,0	3,8	4,0	3,2	6,0	2,5
směs b)	1,8	4,0	3,5	3,0	5,0	1,0
voda	2,5	10,0	18,0	20,0	65,0	70,0

Systemická povaha směsi podle vynálezu byla zjištěna odebráním vzorků listů z ošetřených rostlin v různých obdobích a určením jejich obsahu hořčíku, mědi a glycinu. Bylo zjištěno, že navzdory nízkému obsahu mědi ve směsi listy odebrané z rostlin ošetřených směsí obsahující chelát mědi obsahovaly sotva méně mědi, než listy odebrané z rostlin ošetřených směsí obsahující nerozpustnou sloučeninu mědi ve větším množ-

ství. Tento zjev ukazuje jednoznačně, že chelát mědi se absorbuje listy rostliny.

Podobně rozdíl v obsahu hořčíku ukazuje, že hořčík vázaný k organické molekule se také absorbuje listy. Pozorovaný rozdíl v obsahu glycinu vede k podobnému závěru.

Výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3. Označené číselné údaje (ppm pro kovy, mg/g pro glycin) se týkají suchého listového materiálu.

TABULKA 3

Směs použitá pro postřik	Obsah kovů a glycinu ve vzorcích listů						
	10. 7.	7. 8.		27. 8.			
	Mg	Cu	Mg	Cu	Mg	Cu	Gly
směs a)	3650	12	7200	40	1300	92	32
směs b)	3540	15	3500	43	6500	100	14
voda	3700	14	3800	22	7000	19	12

Příklad 4

Prášková směs, vhodná pro práškový po-

střik, se připraví homogenizací 0,5 dílů směsi o složení uvedeném pod a) a/nebo b) z příkladu 1 a 99,5 dílů talku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek se systemickým účinkem vyznačený tím, že jako účinnou látku obsahuje 0,1 až 99,8 % hmotnostních směsi ethylen-bis-dithiokarbamátu hořčíku, soli alkalického kovu a/nebo kovu alkalické zeminy glycyl-N,N-bis-2-hydroxy-5-sulfobenzylchelátu mědi a nefytotoxického železitoželeznatého nebo železnatoželeznatého

komplexu, v přítomnosti 0,1 až 99,9 % hmotnostních inertního ředidla a popřípadě 0,1 až 1 % hmotnostní povrchově aktivní látky, přičemž hmotnostní poměr chelátu mědi k dithiokarbamátu a k železitoželeznatému nebo železnatoželeznatému komplexu je 5 až 94,5 : 5 až 94,5 : 0,5 až 5.