

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

62 911

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 1, 9/20

Zgłoszono: 30.V.1967 (P 120 822)

Pierwszeństwo: _____

MKP A 01 n, 9/20

Opublikowano: 5.VII.1971

UKD 632.951.2 :
: 547

Właściciel patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek grzybobójczy i bakteriobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania grzybów i bakterii, zawierający jako substancję czynną czwartorzędowe sole amoniowe.

Znane jest stosowanie czwartorzędowych soli czteroalkiloamoniowych jako czynnych substancji mikrobobójczych do ochrony roślin, różnego rodzaju materiałów, jak też w medycynie. W odróżnieniu od tych związków, sole aralkilo- i aryloksyalkilotrójalkiloamoniowe mają pewne znaczenie jedynie w ochronie materiałów i w medycynie jako środki dezynfekcyjne, gdyż ze względu na ich trujące działanie na rośliny oraz niewielką odporność na wpływy atmosferyczne, nie nadają się do ochrony roślin.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że bardzo dobre właściwości mikrobobójcze mają czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 8—18 atomach węgla, R_2 oznacza grupę alkanoilową o 1—4 atomach węgla, grupę hydroksymetylową, acetoksymetylową, dwuacetoksymetylową, metoksykarbonylową, butoksykarbonylową lub karboksylową, R_3 oznacza atom wodoru, chloru lub bromu, R_4 oznacza atom wodoru, chloru lub bromu, rodnik metylowy lub allilowy, grupę metoksyłową, etoksyłową, metylo-

2

anion kwasu, a n oznacza liczbę 1 lub 2. Związki te mają bardzo dobre właściwości grzybobójcze i bakteriobójcze, a ponieważ nie wywierają szkodliwego działania na rośliny i są wysoce odporne na wpływy atmosferyczne, przeto nadają się do zwalczania grzybów powodujących choroby roślin i do ochrony różnych materiałów organicznych przed niszczeniem ich przez grzyby i bakterie.

W związkach o wzorze 1 anion A kwasu oznacza anion kwasu nieorganicznego lub organicznego, na przykład kwasu chlorowcowodorowego, siarkowego, fosforowego, nadchlorowego, alkilosulfonowego, naftoesowego, benzoowego, octowego, aminooctowego, masłowego, stearynowego, szczawiowego, adypinowego, maleinowego, winowego, mlekowego itp.

Szczególnie dobre właściwości grzybobójcze w odniesieniu do grzybów powodujących schorzenia roślin wykazują czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_3 , R_4 , A, X i Z mają znaczenie podane w odniesieniu do wzoru 1, za R'_2 oznacza grupę alkanoilową lub grupę dającą się za pomocą hydrolizy przeprowadzać w grupę alkanoilową. Korzystne są zwłaszcza te związki o wzorze 2, w których R'_2 oznacza grupę formylową w pozycji orto do człona X, zaś każdy z symboli R_3 i R_4 oznacza atom chlorowca. Czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 2, w którym R'_2 oznacza grupę formylową, acetalową lub acylalową, są skuteczne przy zwalczaniu

na przykład następujących grzybów: *Phytophthora infestans*, *Alternaria solani*, *Botrytis cinerea*, *Uromyces appendiculatus* i *Venturia inaequalis*.

Związki o wzorze 1 i 2 mają duże znaczenie przy zwalczaniu grzybów mączniaków, na przykład z gatunku *Erysiphe*. Za pomocą tych związków można zwalczać skutecznie zakażenia roślin uprawnych grzybami nie należącymi do mączniaków oraz należącymi do tej grupy. Środki te mogą być stosowane do ochrony roślin i ich części, jak kwiaty, nasiona, owoce, listowie i łodygi, przed zarażeniem grzybami. Związki o wzorze 1 mogą też być stosowane do ochrony ziarna siewnego, przy czym nie hamują one zdolności kiełkowania. Mają one wprawdzie również właściwości bakteriobójcze, ale ich główną zaletą są silne właściwości grzybobójcze. Te ostatnie wypróbowano w odniesieniu do *Botrytis* na fasoli (*Vicia faba*) i *Alternaria solani* na pomidorach. W próbach tych jako substancję porównawczą stosowano znany z belgijskiego opisu patentowego nr 631160 bromek N-fenoksyetylo-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy. Podczas gdy żadna z soli związków o wzorze 1 nie powodowała uszkodzeń traktowanych roślin, to wspomniany znany związek wywoływał silne oparzenia roślin, uniemożliwiające ocenę rozwoju grzybów.

Botrytis cinerea na fasoli (*Vicia faba*).

Szalki Petriego wyłożono wilgotną bibułą filtracyjną i na każdej z szalek umieszczono po 3 świeżo odcięte liście fasoli (*Vicia faba*), kładąc je górną stroną liści ku dołowi. Liście te opryskiwano następnie 0,1% zawiesiną wodną badanej substancji czynnej. Po wyschnięciu natryskanej powłoki zarażono liście świeżo przygotowaną zawiesiną zarodników *Botrytis cinerea* i przykryte szalki pozostawiono na okres 1—2 dni w temperaturze pokojowej, po czym dokonano oceny wyników stosując skalę, w której 10 oznacza całkowite zarażenie grzybami, 9—1 oznaczają odpowiednie zmniejszenie zarażenia, a 0 oznacza, że wzrost grzybów został całkowicie zahamowany. Próbkę kontrolne roślin zarażone zawiesiną zarodników, ale nie potraktowane substancją czynną wykazywały zarażenie całkowite, to jest 10 według wspomnianej skali. Wyniki próby były następujące:

Związek czynny	Stopień zarażenia liści
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	0
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N-decylo-N, N-dwumetyloamoniowy	0
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N-oktylo-N, N-dwumetyloamoniowy	0
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksypropylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	0

c. d. tabl.

Bromek N-/2-formylo-4,6-dwubromofenoksyetylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	0
Bromek N-/2-formylo-4-chloro-6-bromofenoksyetylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	0

Alternaria solani na pomidorach.

Liście 3—4-tygodniowych pomidorów (czerwony gnom) opryskano 0,1% zawiesiną wodną związku czynnego. Po wyschnięciu natryskanej warstwy zarażono liście świeżą zawiesiną zarodników *Alternaria solani* i utrzymywano rośliny w ciągu 5—6 dni w cieplarni o temperaturze około 20°C i wilgotności powietrza 95—100%. Ocenę przeprowadzono według wyżej podanej skali, przy czym w odniesieniu do roślin kontrolnych, których nie opryskiwano związkami badanymi, stwierdzono stopień zarażenia 10, zaś przy użyciu badanych związków osiągnięto następujące wyniki:

Związek czynny	Stopień zarażenia liści
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	1
Bromek N-/2-formylo-4-chloro-6-bromofenoksyetylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	3
Bromek N-/4-formylofenoksyetylo/-N-dodecylo-N, N-dwumetyloamoniowy	5
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N-oktylo-N, N-dwumetyloamoniowy	5

Czwartorzędowe sole amoniowe o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że trzeciorzędową aminę o ogólnym wzorze 3, w którym R_2 , R_3 , R_4 , X , Z i n mają znaczenie podane wyżej w odniesieniu do wzoru 1, a R oznacza rodnik alkilowy o 8—18 atomach węgla lub rodnik metylowy, poddaje się reakcji ze związkiem o ogólnym wzorze 4, w którym R_5 oznacza rodnik metylowy, a w przypadku gdy R_1 oznacza rodnik metylowy, wówczas R_5 oznacza rodnik alkilowy o 8—18 atomach węgla. A' oznacza atom chlorowca, grupę alkoksylsulfonyloksyloową lub arylosulfonyloksyloową, zaś n oznacza liczbę 1 lub 2, po czym otrzymane sole czwartorzędowe poddaje ewentualnie reakcji z innymi nieszkodliwymi dla roślin kwasami nieorganicznymi lub organicznymi w celu wymiany anionu. Korzystnie jest reakcję przeprowadzania w związek czwartorzędowy prowadzić w rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku nie reagującym z użytymi składnikami reakcji, takim jak aromatyczny węglowodór, na przykład benzen, toluen, ksyleny, chlorowany aromatyczny węglowo-

dór, na przykład chlorobenzen, alkilowany przy azocie amid kwasowy, na przykład dwumetyloformamid, nityle, etery itp. Reakcję prowadzi się w temperaturze 50—150°C, a czas trwania procesu wynosi od 15 minut do 24 godzin, zależnie od rodzaju użytych reagentów i rozpuszczalnika.

Jako związki o wzorze 4 stosuje się halogenki alkilowe, siarczany dwualkilowe, estry kwasu toluenosulfonowego itp., przy czym najkorzystniej jest stosować halogenki alkilowe. Jon chlorowca w otrzymanym czwartorzędowym halogenku amoniowym może być łatwo wymieniony na anion dowolnego, nieszkodliwego dla roślin nieorganicznego lub organicznego kwasu. Wymianę tę można przeprowadzać przez przemianę halogenku w wodorotlenek i zobojętnianie odpowiednim kwasem lub przez traktowanie halogenku albo wodorotlenku syntetyczną żywicą powodując wymianę anionów.

Poniżej podano przykłady związków o wzorze 1, nadających się szczególnie jako substancje czynne w środkach według wynalazku.

Związek	Temp. topnienia w °C
Bromek N-/2-formylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	104—110
Bromek N-/2-formylo-4-chlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	123—124
Bromek N-/2-formylo-4-bromofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	119—120
Bromek N-/2-formylo-4-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	65
Bromek N-/2-formylo-4-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowy	104
Bromek N-/2-formylo-4-nitrofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	132—135
Bromek N-/2-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	87—88
Bromek N-/2-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowy	98—100
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowy	135—136
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-decyloamoniowy	120—126
Azotan N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	85—87
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	120—122

Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowy	65—69
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwubromofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	115—117
Bromek N-/2-formylo-4-chloro-6-bromofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	121—125
Bromek N-/2-formylo-6-allylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	138—140
Bromek N-/2-formylo-4-metylotiofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	73—75
Wodzian bromku N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksypropylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego	75
Bromek N-/3-formylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	85—87
Bromek N-/4-formylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	76—79
Bromek N-/4-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	65
Bromek N-/4-formylo-6-metoksyfenoksypropylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowy	88—90
Bromek N-/2-chloro-4-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-decyloamoniowy	olej
Bromek n-/2-chloro-4-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	50—54
Bromek n-/2-bromo-4-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	87—90
Wodzian bromku N-/2-bromo-4-formylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowego	66—70
Bromek N-/4-formylofenyloetioetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	121—123
Bromek N-/2-nitro-4-formylofenyloetioetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	22—26
Wodzian bromku N-/2-metoksy-4-formylofenoksypropylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowego	67—72
Bromek N-/2-acetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowy	84—86
Bromek N-/2-acetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	90—91
Bromek N-/2-acetylo-4-chlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	94—96

Bromek N-/2-acetylo-4-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	91—93
Bromek N-/2-acetylo-5-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowy	101—102
Bromek N-/2-acetylo-5-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	70—71
Jodek N-/2-formylo-4-dwuetyloaminofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	182—184
Bromek N-/2-acetylo-4-cyjanofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	93—95
Wodzian bromku N-/2-acetylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-decyloamoniowego	20—23
Bromek N-/2-acetylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	92—94
Bromek N-/2-acetylo-4,6-dwubromofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	105—106
Wodzian bromku N-/2-acetylo-4-chloro-5-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowego	61—62
Bromek N-/2-acetylo-4-chloro-5-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	75—77
Bromek N-/4-acetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowy	109—111
Bromek N-/4-acetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	76—78
Bromek N-/4-acetylo-6-metoksyfenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	88—90
Bromek N-/2-acetylofenoksypropylo/-N,N-dwumetylo-N-decyloamoniowy	113—114
Bromek N-/2-acetylofenoksypropylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	95—97
Bromek N-/2-propionylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowy	106
Bromek N-/2-propionylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	103—104
Bromek N-/2-butyrylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	109—110
Bromek N-/4-butyrylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	100—103
Bromek N-/2-butoksykarbonylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	87—89

Bromek N-/2-karboksy-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	111—114
Bromek N-/2-metoksykarbonylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	olej
Bromek N-[2-(dwuacetoksymetylo)-4,6-dwuchlorofenoksyetylo]-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	112—113
Bromek N-/4-hydroksymetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	30
Bromek N-/2-metoksy-5-hydroksymetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	olej
Bromek N-/2-metoksy-5-hydroksymetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowy	70—73
Bromek N-/2-acetoksymetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	94—95
Bromek N-/4-acetoksymetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	105—108
Jodek N-/2-acetylo-1-naftoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-decyloamoniowy	129—130
Bromek N-/1-formylo-2-naftoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	85—89
Dwubromek bis-2,5-[β -(dwumetylo-dodecyloamoniio)-etoksy]-benzaldehydu	62—65
Bromek N-/2-acetylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowy	120—122
Bromek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	91—92
Bromek N-/2-acetylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	75—78
Chlorek N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	75
Wodorosiarczaz N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowy	110

W celu ochrony roślin, związki o wzorze 1 miesza się w znany sposób z rozcieńczalnikami oraz ewentualnie nośnikami i stosuje tak, aby stężenie substancji czynnej wynosiło 0,01—2% wagowych.

Środki grzybobójcze według wynalazku wytwarza się przez dokładne wymieszanie i zmielenie substancji czynnych o ogólnym wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem środków dyspergujących lub rozpuszczalników nie reagujących z substancją czynną. Środki według

wynalazku mogą być wytwarzane na przykład w postaci stałej jako proszki do opylania, posypywania, granulaty, na przykład granulaty z powłoką, granulaty nasycane lub granulaty homogeniczne. Środki te można też wytwarzać jako koncentraty dające się dyspergować w wodzie, na przykład proszki zwilżalne, pasty, emulsje lub też jako ciecz, na przykład roztwory lub aerozole.

Do wytwarzania środków stałych stosuje się nośniki, takie jak na przykład kaolin, talk, ziemia odbarwiająca, łes, kreda, wapień, grysik wapienny, glina „Ataclay”, dolomit, ziemia okrzemkowa, strącona krzemionka, krzemiany metali ziem alkalicznych, krzemiany sodu i potasu (szpat polny, mika), siarczan wapniowy lub magnezowy, tlenek magnezowy, mielone tworzywa syntetyczne, nawozy sztuczne, jak siarczan amonowy, fosforan amonowy, azotan amonowy, mocznik, mielone produkty roślinne, jak mąka zbożowa, mączka z kory drzewnej lub z drewna albo z łuski orzechów, celuloza w proszku, pozostałości po ekstrakowaniu roślin, węgiel aktywowany itp., przy czym materiały te mogą być stosowane w mieszaninach po kilka. Wielkość ziaren nośnika w przypadku proszków do opylania wynosi korzystnie około 100 mikronów do obsypywania około 75 mikronów do 0,2 mm, a w przypadku granulatów 0,2 mm lub więcej. Stężenie substancji czynnej w stałych środkach według wynalazku wynosi zwykle 0,5–80%.

Do tych mieszanin można również dodawać stabilizatory oraz ewentualnie niejonowe, anionocenne lub kationocenne substancje, które polepszają na przykład przyczepność składników czynnych do roślin i ich części oraz ewentualnie poprawiające zwilżalność oraz łatwość dyspergowania. Jako środki klejące można stosować na przykład mieszaninę oleiny z wapnem, pochodne celulozy (metyloceluloza, karboksymetyloceluloza, hydroksyetyloceluloza), a jako środki zwilżające, na przykład etery glikolu polietylenowego z mono- i dwualkilofenolami o 5–15 resztach oksyetylenowych w cząsteczce i 8–9 atomach węgla w rodniku alkilowym, kwasy lignosulfonowe, ich sole z metalami alkalicznymi i metalami ziem alkalicznych, etery glikolu polietylenowego, eteru glikolu polietylenowego z alkoholami tłuszczowymi o 5–20 rodnikach etylenowych w cząsteczce i 8–18 atomach węgla w alkoholu tłuszczowym, produkty kondensacji tlenku etylenu z tlenkiem propylenu, poliwinylpirolidony, alkohole poliwinylowe, produkty kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym oraz produkty z lateksu.

Koncentraty dające się dyspergować w wodzie, to jest zwilżalny proszek do rozpylania, pasty, i emulsje, stanowią środki, które przez rozcieńczenie wodą można nastawiać na żądane stężenie. Składają się one ze składnika czynnego, nośnika, ewentualnie z dodatków stabilizujących składnik czynny, substancji powierzchniowo-czynnych, substancji zmniejszających powstawanie piany i ewentualnie z rozpuszczalników. Zawierają one 5 — 80% składnika czynnego.

Zwilżalne proszki do rozpylania i pasty otrzymuje się przez mieszanie i mielenie substancji

czynnych ze środkami dyspergującymi i sproszkowanymi nośnikami w odpowiednich znanych urządzeniach, aż do uzyskania produktu homogenicznego. Jako nośniki stosuje się na przykład te, które wymieniono wyżej w odniesieniu do środków stałych. Niekiedy korzystnie jest stosować mieszaniny różnych nośników. Jako substancje dyspergujące stosuje się na przykład produkty kondensacji sulfonowanego naftalenu i sulfonowanych pochodnych naftalenu z aldehydem mrówkowym, produkty kondensacji naftalenu lub jego kwasów sulfonowych z fenolem i aldehydem mrówkowym oraz kwas lignosulfonowy w postaci soli amonowych, soli metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, a także alkiloarylosulfoniany, sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, siarczanowane alkohole tłuszczowe, na przykład sole siarczanowane heksadekanoli, heptadekanoli, oktadekanoli, oktadecenoli i sole siarczanowego eteru poliglikolowego i alkoholi tłuszczowych, sól sodową oleilometylotaurydu, dwutrzeciorzędowe acetylenoglikole, chlorek dwualkilodwulauryloamoniowy i sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasów tłuszczowych.

Jako substancje zapobiegające pienieniu się stosuje się na przykład silikony, „Antifoam A” i inne. Składniki czynne miesza się, miele i przesiewa wraz z wyżej podanymi dodatkami tak, aby w przypadku proszków do rozpylania wielkość cząstek stałych nie przekraczała 20–40 mikronów, a w przypadku past 3 mikronów. Do wytwarzania koncentratów emulsyjnych i past stosuje się wyżej podane środki dyspergujące, organiczne rozpuszczalniki i wodę. Jako rozpuszczalniki stosuje się na przykład alkohole, benzen, ksyleny, toluen, sulfotlenek dwumetylu oraz frakcje olejów mineralnych o temperaturze wrzenia 120–350°C. Rozpuszczalniki powinny być praktycznie biorąc bezwonne, nie mieć właściwości szkodliwych dla roślin, nie reagować z substancją czynną i nie być łatwopalne.

Przy wytwarzaniu środków w postaci roztworów, związków lub kilka związków o wzorze 1 rozpuszcza się w odpowiednim organicznym rozpuszczalniku, mieszaninie rozpuszczalników lub w wodzie. Jako organiczne rozpuszczalniki stosuje się węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ich chlorowcopochodne, alkilonaftaleny lub mieszaniny tych związków. Stężenie składnika czynnego w roztworze powinno wynosić 1–20%.

Do środków według wynalazku można też dołączać inne, znane składniki o właściwościach szkodliwych dla organizmów żywych, na przykład środki owadobójcze, grzybobójcze, bakteriobójcze, hamujące rozwój grzybów i bakterii oraz środki nicieniobójcze. Środki według wynalazku mogą też zawierać nawozy roślinne, mikroelementy itp.

Poniżej podano przykłady środków według wynalazku i ich zastosowania. W przykładach tych, o ile inaczej nie zaznaczono, części oznaczają części wagowe.

Przykład I. Środki do opylania. Do wytwa-

rzania 10% i 2% środka stosuje się następujące składniki:

a) 10 części bromku N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-decyloamoniowego,

5 części silnie zdyspergowanej krzemionki, 85 części talku.

b) 2 części bromku N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktyloamoniowego,

1 część silnie zdyspergowanej krzemionki, 97 części talku.

Składnik czynny miesza się dokładnie z nośnikami i miele. Wytworzony środek nadaje się do opylania gruntu lub roślin.

Przykład II. Środki do zaprawiania. Do wytwarzania 10% i 60% środka do zaprawiania stosuje się następujące składniki:

a) 10 części bromku N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego,

5 części krzemionki,

1 część ciekłej parafiny,

84 części talku.

b) 60 części bromku N-/2-formylo-4-bromofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego,

15 części krzemionki,

1 część ciekłej parafiny,

24 części talku.

Składnik czynny miesza się dokładnie z nośnikami i parafiną, stanowiącą składnik ułatwiający dyspergowanie, a następnie miele. Otrzymany środek nadaje się do zaprawiania wszelkiego rodzaju nasion siewnych.

Przykład III. Granulaty. Do wytwarzania 2,5% i 5% granulatu stosuje się następujące składniki:

a) 2,5 części bromku N-/2-formylo-4-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego,

2,5 części ziemi okrzemkowej,

5 części glikolu polietylenowego,

89,3 części grysiku wapiennego (0,4—0,8 mm średnicy),

0,7 części krzemionki.

b) 5 części bromku N-/2-formylo-4-metylofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-oktadecyloamoniowego,

1,5 części ziemi okrzemkowej,

0,5 części eteru cetylopiliglikolowego,

87 części grysiku wapiennego,

5 części glikolu polietylenowego,

1 część krzemionki.

Grysik wapienny nasycza się glikolem polietylenowym lub eterem cetylopiliglikolowym i miesza z mieszaniną składającą się ze składnika czynnego, ziemi okrzemkowej i krzemionki. Otrzymane granulaty nadają się szczególnie do odkażania ziemi w rozsadnikach.

Przykład IV. Proszek do opryskiwania. Do wytwarzania 10%, 50% i 25% proszku do opryskiwania stosuje się następujące składniki:

a) 10 części bromku N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,U-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego,

10 części lignosulfonianu sodowego,

5 2 części drobno zmielonej mieszaniny kaolinu i alkoholu poliwinylowego 1:1,

10 części ziemi okrzemkowej,

38 części kaolinu,

30 części kredy „Champagne”.

10 b) 50 części bromku N-/2-formylo-4-nitrofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego,

20 części ziemi okrzemkowej,

5 części emulgatora, składającego się z 2,5 części alkilobutendiolu i 2,5 części produktu kondensacji etylenodwuaminy, tlenku propylenu i tlenku etylenu,

15

25 części kaolinu.

Składnik czynny miesza się z nośnikami i substancjami ułatwiającymi rozdzielanie i miele.

20 Otrzymuje się proszek do opryskiwania o bardzo dobrej zdolności zwilżania i dobrze utrzymujący się w zawiesinie bez osiadania. Przez rozcieńczenie tego proszku wodą uzyskuje się zawiesiny o żądanym stężeniu składnika czynnego, nadające się do traktowania roślin uprawnych.

25

Przykład V. Koncentrat emulsyjny. W celu otrzymania 25% koncentratu emulsyjnego stosuje się następujące składniki: 25 części bromku N-/2-formylo-4,6-dwuchlorofenoksyetylo/-N,N-dwumetylo-N-dodecyloamoniowego,

30

50 części ksylenu,

20 części etoksyetanolu,

35

5 części emulgatora, składającego się z dodecylobenzenosulfonianu wapniowego i eteru alkiloarylopiliglikolowego, na przykład „Emullat P14OHFP” produkcji Union Chimique S. A. Bruksela.

Składnik czynny rozpuszcza się w mieszaninie ksylenu z etoksyetanolom i do roztworu dodaje emulgator. Otrzymuje się koncentrat, który z wodą daje emulsje o żądanym stężeniu, nadające się do traktowania roślin uprawnych.

40

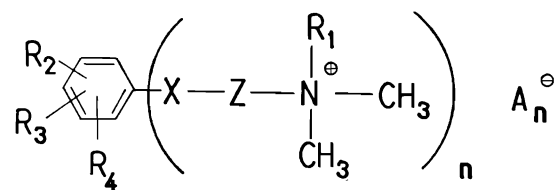
Zastrzeżenie patentowe

45

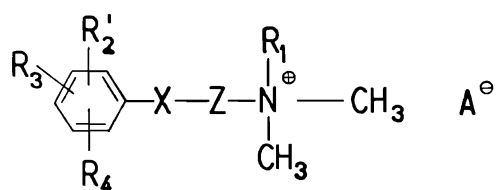
Środek grzybobójczy i bakteriobójczy, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera czwartorzędową sól amoniową o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza rolnik alkilowy o 8—18 atomach węgla, R₂ oznacza grupę alkanoilową o 1—4 atomach węgla, grupę hydroksymetylową, acetoksymetylową, dwuacetoksymetylową, metoksykarbonylową, butoksykarbonylową lub karboksylową, R₃ oznacza atom wodoru, chloru lub bromu, R₄ oznacza atom wodoru, chloru lub bromu, rodnik metylowy lub alilowy, grupę metoksyłową, etoksyłową, metylotio, dwuetyloaminową, nitrową, cyjanową lub grupę dwumetylododecyloamoniową, przy czym R₃ i R₄ razem mogą oznaczać skondensowany pierścień benzenowy, X oznacza atom tlenu lub siarki, Z oznacza rodnik etylenowy lub trójmetylenowy, A oznacza anion kwasu nieorganicznego, a n oznacza liczbę 1 lub 2.

55

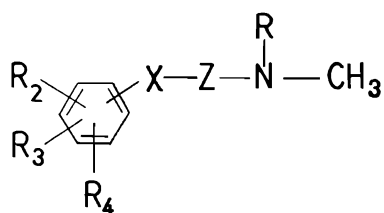
60



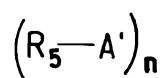
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4