

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 101317

Patent dodatkowy
do patentu _____

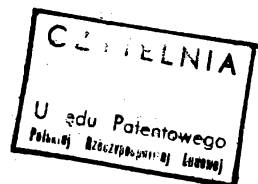
Zgłoszono: 13.03.76 (P. 200283)

Pierwszeństwo: 14.03.75 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.77

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1979

Int. Cl². A01N 9/36



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Philagro S.A., Lyon (Francja)

Środek grzybobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający tiofosforyny.

Środek według wynalazku nadaje się do zwalczania grzybów pasożytujących na roślinach. Jako substancję czynną środek zawiera co najmniej jedną sól kwasu tiofosforanowego odpowiadającą wzorowi 1, w którym M oznacza atom wodoru, kation nieorganiczny lub kation organiczny, np. kation amonowy, kation amonowy podstawiony 1–4 rodnikami alkilowymi lub hydroksyalkilowymi, o 1–4 atomach węgla, rodnikiem cykloheksylowym lub fenylovym, przy czym atom azotu może znaleźć się do grupy heterocyklicznej składającej się z 5–6 atomów, lub kation metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub cięższych metali, takich jak miedź, cynk, magnez, żelazo, nikiel, glin, a n oznacza liczbę całkowitą równą wartościowości M.

Niektóre spośród tych związków są znane, na przykład tiofosforyny amonowe i potasowe.

Jednakże w większości związki te są nowe. Ponadto brak w literaturze jakichkolwiek wzmianek na temat stosowania znanych już tiofosforynów jako środków grzybobójczych.

Związki według wynalazku można zwykle wytwarzać na drodze hydrolizy lub zmydlenia drugorzędowych tiofosforynów.

W przypadku gdy drugorzędowymi tiofosforynami są cykliczne dwuestry, w pierwszym etapie hydrolizy uzyskuje się tiofosforyny hydroksyalkilu, kontynuując hydrolizę zgodnie ze schematem 1, uzyskuje się tiofosforyny o ogólnym wzorze 1.

Tiofosforyn sodowy o wzorze 2 uzyskuje się podanym niżej sposobem, który jest sposobem nowym o ile dotyczy tiofosforynów nieorganicznych: Do 640 ml mieszanego, normalnego roztworu NaOH wkrapla się 47 g 2-tio-2H-4-metylo-1,3,2-dioksosofolanu i mieszanie kontynuuje się w ciągu 2 godzin. Ponieważ produkt jest rozpuszczalny w wodzie wodę odpędza się pod próżnią, a uzyskany osad przemywa acetonem i suszy. Uzyskuje się biały osad o zapachu podobnym do zapachu siarki, który krystalizuje z 9% wody. Wydajność 63%. Temperatura topnienia 200°C.

Analiza pierwiastkowa HPC_2SNa_2

Wartości obliczone:

H—1,65;

Na—29,5;

P—19,9;

S—20,48%.

Wartości oznaczone:

H—2,48;

Na—29,36;

P—19,8;

S—20,56%.

W taki sam sposób uzyskuje się z wydajnością 68% tiofosforyn wapniowy, $\text{HPO}_2\text{S}_2\text{Ca}^{2+}$, w postaci białego proszku o temperaturze topnienia powyżej 300°C .

Analiza pierwiastkowa $\text{HPO}_2\text{SCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wartości obliczone: H-3,24; Ca-22,28; P-18,05; S-18,58%.

Wartości oznaczone: H-3,46; Ca-22,23; P-17,69; S-18,21%.

W analogiczny sposób uzyskuje się tiofosforyn barowy: NaOH zastępuje się zawiesiną 107 g wodorotlenku barowego w 400 ml wody. Wytrącony po 2 godzinach mieszania osad przemywa się niewielką ilością wody z lodem i acetonem. Po wysuszeniu uzyskuje się z wydajnością 82% produkt w postaci białego, słabo rozpuszczalnego w wodzie proszku o temperaturze topnienia powyżej 300°C .

Analiza pierwiastkowa $\text{HPO}_2\text{SBa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wartości obliczone: H-1,85; Ba-51,1; P-11,52; S-11,88%

Wartości oznaczone: H-2,26; Ba-50,75; P-11,47; S-11,80%.

Uzyskaną sól barową można wykorzystać do wytwarzania nowych tiofosforynów nieorganicznych na drodze reakcji podwójnej wymiany według schematu 2.

Jak zostało stwierdzone, omawiana grupa związków wykazuje doskonałe działanie grzybobójcze. Podane niżej przykłady służą jako ilustracja działania następujących związków: tiofosforyn sodu, tiofosforyn wapnia, tiofosforyn baru.

Przykład I. Test in vitro

Ocenia się działanie związków stanowiących substancję czynną środka według wynalazku w stosunku do następujących grzybów: — *Piricularia oryzae* należącego do rodziny Fungi Imperfecti, odpowiedzialnego za pirienlarosis ryżu.

Każdy test prowadzi się zgodnie z następującą procedurą: W próbce umieszcza się 5 ml środowiska MALT-AGAR-MERCK zawierającego żelozę, po czym próbkę zamyka, wyjąławia i utrzymuje w temperaturze 60°C w celu zachowania środowiska w postaci stopionej. Następnie do żelozы wstrzykuje się odpowiednią ilość roztworu acetonowego, tak aby uzyskać stężenie 100 ppm substancji aktywnej w 50 ml. Probówkę wstrząsa się, a następnie pozostawia do ochłodzenia w celu zestalenia zawartości.

Następnego dnia próbkę zaszczepia się drogą wstrzyknięcia za pomocą strzykawki 0,5 ml zawiesiny zarodników o stężeniu 100 000 zarodników/ml, lub drogą wszczepienia grzybni o średnicy 8 mm. Zaszczepione próbki inkubuje się w ciemności w piecu o temperaturze 26°C . Stan próbek ocenia się dziewiątego dnia po zaszczepieniu.

W podanych warunkach całkowite zahamowanie rozwoju grzyba uzyskuje się w następujących przykładach stosując dawkę 50 ppm związku — w przypadku *Piricularia oryzae*:

Przykład II. Test in vivo na pleśni pomidorowej (*Phytophthora infestans*) należącej do rzędu glonowców i znajdującej się na żywych liściach. 60 dniowe rośliny pomidora (Marmande variety) pokrywa się przy pomocy rozpylacza acetonowym roztworem substancji aktywnej lub wodną zawiesiną zwilżalnego proszku o poniższym składzie (w % wagowych):

testowana substancja aktywana	20%
środek deflokujący (lignosulfonian wapnia)	5%
środek zwilżający (alkyloarylosulfonian sodowy)	1%
wypełniacz (krzemian glinowy)	74%

i w pożądanym rozcieńczeniu, tak aby zawierała odpowiednią dawkę testowanej substancji aktywnej. Każdy test powtarza się dwukrotnie.

Po upływie 48 godzin liście odcina się, umieszcza na wilgotnej bibule filtracyjnej pokrywającej płytkę Petri'ego i przykrywa bibułą filtracyjną nasyoną zawiesiną zarodników o stężeniu 80 000 zarodników/ml.

Po upływie 8 dni, w czasie których badano próbki przechowuje się w temperaturze 16°C , ocenia się ich stan obliczając stosunek powierzchni zakażonej grzybami do powierzchni zakażonej w próbkach kontrolnych, w których nie zastosowano żadnej substancji aktywnej.

W podanych warunkach całkowite inhibitowanie wzrostu grzybów wykazuje związek według wynalazku stosowany w ilości 2 g/l.

Przykład III. Test in vivo na *Plasmopara viticola* (rzęd glonowców) znajdujących się na winorośli

a) Obróbka zapobiegawcza

Liście rosnących w doniczkach winorośli (Gamay variety) spryskuje się od dołu przy użyciu pistoletu natryskowego wodną zawiesiną zwilżalnego proszku o następującym składzie (w % wagowych):

testowana substancja aktywana	20%
środek deflokujący (lignosulfonian wapnia)	5%
środek zwilżający (alkyloarylosulfonian sodowy)	1%
wypełniacz (krzemian glinowy)	74%

i w pożądanym rozcieńczeniu, tak by zawierała odpowiednią dawkę testowanej substancji aktywnej.

Każdy test powtarza się trzykrotnie.

Po upływie 48 godzin rośliny skaża się apyskując ich listowie od dołu wodną zawiesiną zarodników grzyba o stężeniu około 80 000 zarodników/ml.

Następnie doniczki umieszcza się na 48 godzin w komorach do inkubacji o temperaturze 20°C i wilgotności względnej 100%.

Stan roślin ocenia się 9 dni po zakażeniu.

W podanych warunkach stwierdzono, że dawka 0,5 g/l związków 1–3, zapewnia całkowitą ochronę rośliny.

Ponadto, jak stwierdzono, żaden z testowanych związków nie daje najmniejszych oznak fitotoksyczności.

b) Test układowy na pleśń znajdującą się na winorośli, prowadzony metodą adsorpcji przez korzenie.

Kilka szczepów winorośli (Gamay voviety) umieszczonych w osobnych pojemnikach napełnionych werimikulitem oraz roztworem odżywcym spryskuje się 40 ml roztworu badanej substancji aktywnej o stężeniu 0,5 g/l. Po upływie 2 dni winorośli zakaża się wodną zawiesiną zarodników *Plasmopora viticola*, a następnie inkubuje w ciągu 48 godzin w pokoju, w temperaturze 20°C i przy wilgotności względnej 100%. Stan roślin ocenia się 9 dnia po zakażeniu w stosunku do roślin zakażonych, lecz opryskanych tylko 40 ml wody destylowanej.

W podanych warunkach stwierdzono, że dawka 0,5 g/l związków 1–3, zaabsorbowana przez korzenie całkowicie chronią liście winorośli przed pleśnią.

Przykład ten jasno wskazuje na układowe działanie tych związków.

Podane wyżej przykłady pokazują jasno, że związki wytwarzane sposobem według wynalazku posiadają silne działanie grzybobójcze w stosunku do grzybów należących do takich roślin jak workowce, podstawczaki, Fungi Imperfecti i glonowce, oraz wykazują działanie układowe wobec pleśni, co pozwala na stosowanie ich zarówno do ochrony roślin, jak i do hamowania wzrostu grzybów, zwłaszcza pewnych gatunków fitofthora na winoroślach.

Jednakże, jak stwierdzono, związki te są szczególnie aktywne wobec innych rodzajów pasożytniczych grzybów, takich jak *Guignardia bidwellii* na winorośli, *Pseudoperonospora humuli*, *Bremia Lactucae*, *Phytophthora infestans*, *Peronospora* sp., *Phytophthora palmivora*, *Phytophthora phaseoli*, *Phytophthora magasperma*, *Phytophthora drechsteri* oraz inne gatunki *Phytophthora* na roślinach strefy umiarkowanej lub tropikalnej, a zwłaszcza na truskawkach, pimentie, cebuli, pieprzu, pomidorze, fasoli, roślinach ozdobnych, ananasie, soi, drzewach cytrusowych, kakaowcu, palmach kokosowych, hewei.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku chorób roślin wywołanych przez grzyby, zwłaszcza chorób wymienionych wyżej roślin, wywołanych przez workowce, podstawczaki, glonowce i Fungi Imperfecti.

Związki te można również mieszać z innymi, aktywnymi grzybobójczo pochodnymi fosforu, takimi jak 2-hydroksy-1,3,2-dioksafosfolany, fosforyny β -hydroksyetylu, dwuistry fosfoniowe, związki cykliczne zawierające dwa atomy fosforu, aminofosforyny, 2-hydroksy-1,3,2-dioksafosforyniany i fosforyny γ -hydroksypropyłu, trójalkilimidz zawierające atom fosforu takie jak 2H-2-tio-1,3,2-dioksafosfolany i fosforyniany, które stanowią przedmiot odpowiednich francuskich zgłoszeń patentowych Nr nr 73-01.803, 73-37.994, 73-43.081, 73-45.627, 71-08.995, 74-10.988, 74-13.246, 74-34.529, 74-34.530 i 75-04.394 złożonych w imieniu PEPRO.

Wielkość stosowanej dawki aktywnego związku może się zmieniać w szerokich granicach w zależności od zjadliwości grzybów i warunków klimatycznych. Zwykle stosuje się dawki zawierające od 0,01 do 5 g/l substancji aktywnej.

W praktyce rzadko stosuje się same związki wytworzone sposobem według wynalazku. Zwykle tworzą one część preparatu, który ponadto zawiera nośnik i/lub środek powierzchniowo czynny.

W niniejszym opisie termin „nośnik”, oznacza substancję organiczną lub nieorganiczną, syntetyczną lub pochodzenia naturalnego, z którą miesza się substancję aktywną w celu jej łatwiejszego stosowania na rośliny, nasiona lub glebę, lub łatwiejszego transportu i przechowywania. Nośnik może być substancją stałą (gliny, naturalne lub syntetyczne krzemiany, żywice, woski, nawozy sztuczne) lub płynną (woda, alkohole, ketony, frakcje ropy naftowej, schlorowane węglowodory, gazy płynne).

Środek powierzchniowo czynny może być jonowym lub niejonowym amulgatorem środkiem dyspergującym lub zwilżającym. Przykładem odpowiednich środków powierzchniowo czynnych są sole kwasów poliakrylowych, lignosulfonowych, produkty kondensacji tlenu etylenu z alkoholami tłuszczowymi, kwasami tłuszczowymi lub aminami tłuszczowymi.

Środki według wynalazku mogą być wytwarzane w postaci zwilżalnych proszków, proszków rozpuszczalnych, pyłów, granulatów, roztworów, koncentratów do emulgowania, koncentratów zawiesin i aerozoli.

Zwilżane proszki zawierają zwykle 20–95% wagowych substancji aktywnej oraz oprócz stałego nośnika, 0–5% wagowych środka zwilżającego, 3–10% wagowych środka dyspergującego i w razie potrzeby – 0–10% wagowych jednego lub więcej stabilizatorów i/lub innych dodatków, takich jak środki ułatwiające wnikanie, przylepianie lub zapobiegające zbrylaniu, barwniki itp. Poniżej podany jest przykładowy skład zwilżalnego proszku:

substancja aktywna	50%
lignisulfonian wapnia (deflokulant)	5%
anionowy środek zwilżający	1%
krzemionka zapobiegająca zbrylaniu	5%
kaolin (wypełniacz)	39%

Proszki rozpuszczalne w wodzie uzyskuje się w wyniku zmieszania 20–95% wagowych substancji aktywnej, 0–10% wypełniacza zapobiegającego zbrylaniu i 0-1% środka zwilżającego. Resztę stanowi rozpuszczalnik w wodzie wypełniacz, głównie sól.

Przykładowy skład proszku rozpuszczalnego w wodzie:

• substancje aktywne	70%
anionowy środek zwilżający	0,5%
krzemionka zapobiegająca zbrylaniu	5%
siarczan sodowy (rozpuszczalny wypełniacz)	24,5%

W zakres niniejszego wynalazku wchodzi również wodne zawiesiny lub emulsje, na przykład preparaty uzyskane przez rozcieńczenie zwilżalnego proszku lub koncentratu do amulgowania według wynalazku wodą. Emulsje takie mogą być typu woda-w-oleju lub olej-w-wodzie i mogą posiadać konsystencję „majonezu”.

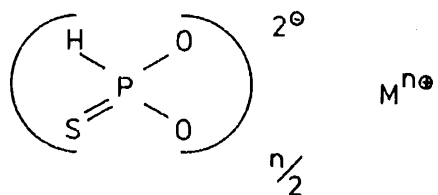
Środki według wynalazku mogą zawierać dalsze składniki, takie jak koloidy ochronne, lepiszcza lub zagęstniki, środki tiosotropowe, stabilizatory lub środki kompleksotwórcze, oraz inne znane substancje o działaniu szkodnikobójczym, a zwłaszcza roztoczobójczym i owadobójczym.

Zastrzeżenia patentowe

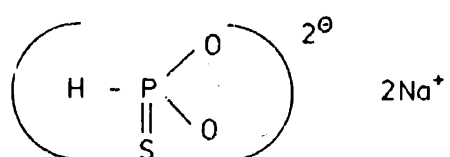
1. Środek grzybobójczy odpowiedni do zwalczania chorób grzybiczych roślin, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera co najmniej jedną sól kwasu tiofosforawego o ogólnym wzorze I, w którym M oznacza atom wodoru, kation nieorganiczny lub organiczny, a n oznacza liczbę całkowitą równą wartościowości M.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera obojętny tiofosforyn sodowy.

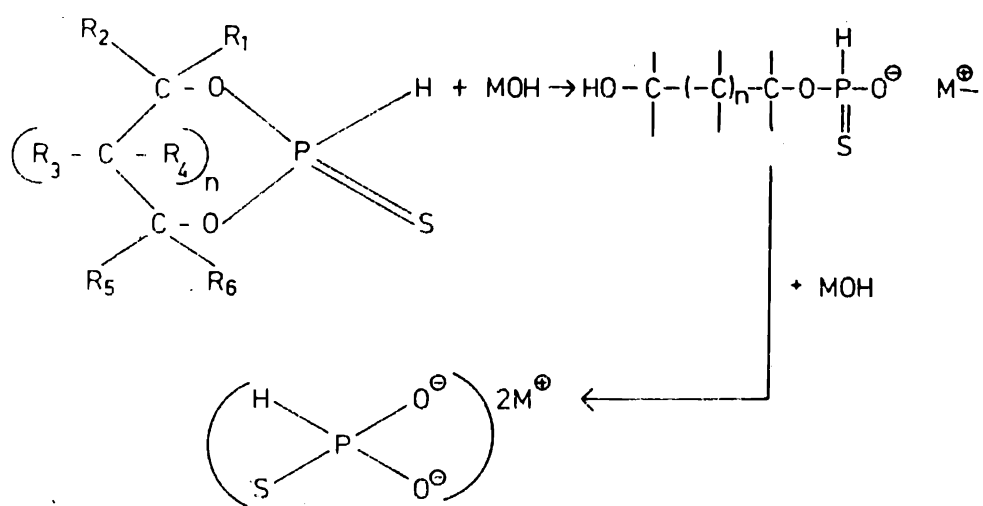
3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywną zawiera obojętny tiofosforyn wapniowy.



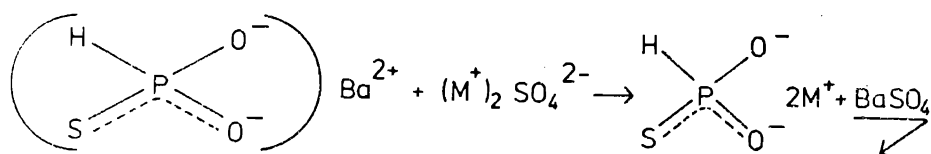
WZÓR 1



WZÓR 2



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2