

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101686

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 17.07.76 (P. 191288)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Int. Cl.² A01N 9/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Janina Joanna Miernik, Janusz Świętosławski, Tadeusz Sułko,
Edmund Bakuniak, Barbara Nocoń—Kurowska, Maria Szypulska
Zofia Zimińska

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Środek grzybobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zwłaszcza do zwalczania chorób roślin wywoływanych przez grzyby pasożytnicze.

Do zwalczania chorób roślin wywoływanych przez grzyby pasożytnicze stosowanych 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 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.

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 karbendazymu z tiuramem, wg patentu nr 80627, mieszaniny karboksyny z 8-hydroksychinolinianem miedziowym i 2,4,5-trójklorofenolanem miedzi z patentu nr 83072, jak również środki zawierające jako substancję czynną sole 8-hydroksychinoliny i substancje grzybobójcze z grupy oksatii (karboksyna, oksykarboksyna i inne wg patentów 69632 i innych).

Znany jest również z opisu patentowego francuskiego nr 1133717. sposób otrzymywania kompleksów miedziowych pochodnych oksyny, które wg autorów patentu mogą znaleźć zastosowanie jako preparaty grzybobójcze.

Środki powyższe pomimo, że są lub mogą być stosowane jako środki grzybobójcze szczególnie jako zaprawy nasienne najczęściej nie zwalczają wszystkich grzybów pasożytniczych — np. mieszaniny karbendazymu z tiuramem nie zwalczają grzybów główniowych lub mieszaniny zawierające 2,4,5-tróchlorofenolan miedziowy muszą być stosowane w zbyt dużych dawkach substancji czynnej, co nadmiernie chemizuje środowisko glebowe.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że środek grzybobójczy zawierający jako substancję czynną związek o wzorze 1, w którym $n = 0$ lub 1 lub 2 a zwłaszcza karboksynę i ester metylowy kwasu benzimidazolo-karbaminowego — karbendazym lub fungicydy przechodzące w procesie metabolizmu w roślinach w ten związek takie jak pochodne o-fenilenodwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 są jednakowe i oznaczają grupę metylową lub etylową a zwłaszcza metylotiofanat względnie o wzorze ogólnym 3, w którym X może oznaczać atom wodoru lub grupę o wzorze 4, w której R_3 może oznaczać atom wodoru lub jest taki sam jak R_4 i oznacza resztę alkilową o zawartości 1–10 atomów węgla a zwłaszcza benomyl, ze związkiem o wzorze ogólnym 5 stanowiącym sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym zwany dalej „kompleksem” działa na wiele gatunków grzybów pasożytniczych i na skutek synergetycznego działania mieszaniny substancji czynnych charakteryzuje 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*, *Rhizoctonia solani*, *Phoma betae*, *Alternaria tenuis* i *Ophiobolus graminis* według metody hamowania liniowego wzrostu grzybni polegającej na dodawaniu określonych stężeń substancji czynnej do pożywki agarowej, a następnie zakażaniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym, stwierdzono w wielu przypadkach wzmożone działanie środka według wynalazku.

Jak wynika z tablic I–IV 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 lecz 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 miesza się z odpowiednimi nośnikami mineralnymi lub organicznymi takimi jak kaolin, krzemionka kopalna albo syntetyczna, bentonit, talk, mąka zbożowa albo mączka z kory drewna lub łupin 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 przeciwpieniące albo barwniki.

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

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

P r z y k ł a d. 100 g technicznego karbendazymu, 100 g technicznej karboksyny i 100 g technicznej soli kompleksowej 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym po przeliczeniu na substancję 100% miesza 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 się w mieszalniku fluidyzacyjnym. Jako produkt otrzymuje się 30% zaprawę zawieszinową.

Zastrzeżenie patentowe

Środek grzybobójczy zawierający substancję czynną oraz stały lub ciekły nośnik, z n a m i e n n y t y m , że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym $n = 0$ lub 1 lub 2 i ester metylowy kwasu benzimidazolo-karbaminowego lub fungicydy przechodzące w procesie metabolizmu w roślinach w ten związek, takie jak pochodna o-fenilenodwuaminy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 są jednakowe

i oznaczają grupę metylową lub etylową względnie o wzorze ogólnym 3, w którym X może oznaczać atom wodoru lub grupę o wzorze 4, w której R₃ może oznaczać atom wodoru lub jest taki sam jak R₄ i oznacza resztę alkilową o zawartości 1–10 atomów węgla, ze związkiem o wzorze ogólnym 5 stanowiącym sól kompleksową 8-hydroksychinolinianu miedziowego z kwasem salicylowym.

Tablica I
Strefa wzrostu grzybni w mm
charakteryzująca działanie grzybobójcze
środka według wynalazku badanego na *Helminthosporium gramineum*

Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm									
		500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9
Karboksyna (znany)	40,0	0,0	7,0	8,0	11,2	17,5	21,0	25,0	30,0	35,0	35,0
Kompleks	40,0	0,0	0,0	0,0	7,0	7,7	9,0	10,0	12,0	15,0	15,0
Karbendazym (znany)	40,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Kompleks + karboksyna + + karbendazym stosunek 1:1:1 (nieznany)	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7	10,0	10,0	10,0	10,0	12,7

W tablicy I zestawiono efekty działania środka według wynalazku zawierającego kompleks, karbendazym i karboksynę. Najlepsze efekty stosując pojedyncze substancje uzyskano przy kompleksie, który działał efektywnie w stężeniu 125 ppm. Karboksyna działa dopiero w stężeniu 500 ppm a sam karbendazym nie był efektywny w badanych stężeniach. Mieszaniny trójskładnikowe były wysoce efektywne ponieważ pełne zahamowanie rozwoju grzyba uzyskiwano tu przy stężeniu 62,5 ppm a więc odnotowano efekt synergetyczny.

Tablica II
Strefa rozrostu grzybni w mm
charakteryzująca działanie grzybobójcze
środka według wynalazku badanego na *Phoma betae*

Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm									
		500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9
Karboksyna (znany)	27,0	8,0	10,0	12,0	13,2	14,0	16,0	20,2	22,2	23,8	23,8
Kompleks	27,0	8,8	10,0	10,8	11,0	12,0	12,8	13,8	15,0	16,0	17,8
Karbendazym (znany)	27,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Kompleks + karboksyna + + karbendazym stosunek 1:1:1 (nieznany)	27,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	8,8	10,4	12,0	15,0	18,8

W tablicy II zestawiono efekty działania środka według wynalazku na *Phoma betae*. Zastosowane same substancje czynne w badanych stężeniach (500 i niżej ppm) nie były efektywne. Zdecydowaną efektywność działania stwierdzono w mieszaninie trójskładnikowej zawierającej kompleks, karboksynę i karbendazym w stosunku 1:1:1. Działa ona efektywnie w stężeniu 62,5 ppm wykazując wysoce synergetyczne działanie.

Tablica III
Strefa wzrostu grzybni w mm
charakteryzująca działanie grzybobójcze
środka według wynalazku badanego na *Fusarium culmorum*

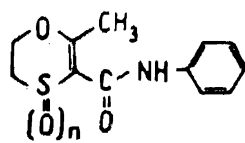
Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm									
		500	250	125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9
Karboksyna (znany)	30,0	10,0	15,0	18,0	24,0	25,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Kompleks	30,0	0,0	0,0	7,0	8,0	10,0	12,0	13,5	15,0	15,0	15,0
Kerbendazym (znany)	30,0	0,0	0,0	5,0	10,0	22,5	7,5	19,2	13,2	17,5	18,5
Kompleks + karbendazym + karboksyna stosunek 1:1:1 (nieznany)	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	10,0	12,0	15,0

W tablicy III zestawiono efekty działania środka według wynalazku na *Fusarium culmorum* zawierającego jako mieszaninę substancję czynną kompleksu z karbendazymem i karboksyną. Stwierdzono wysoką efektywność działania wynikającą z nieoczekiwanego synergetycznego działania mieszaniny według wynalazku zawierającej trójskładnikową mieszaninę substancji czynnych o stężeniu 15,6 ppm.

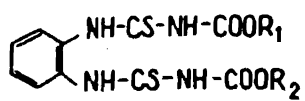
Tablica IV
Strefa wzrostu grzybni w mm
charakteryzująca działanie grzybobójcze
środka według wynalazku badanego na *Rhizoctonia solani*

Substancja czynna	Kontrola (bez środka)	Stężenie w ppm										
		500	250		125	62,5	31,2	15,6	7,8	3,9	1,9	0,9
Karboksyna (znany)	29,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	8,8	12,0	14,4	18,0	
Kompleks	29,8	5,2	9,0	10,8	11,2	13,8	15,0	17,0	18,6	20,0	23,0	
Karbendazym (znany)	29,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,8	14,4	15,6	22,6	30,0	
Kompleks + karboksyna + + karbendazym Stosunek 1:1:1 (nieznany)	29,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	14,0	23,0	

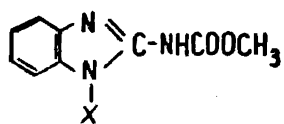
Stosując na *Rhizoctonia solani* środek według wynalazku zawierający w swym składzie kompleks, karboksynę i karbendazym stwierdzono, że działa on wysoce efektywnie już przy stężeniu 7,8 ppm wykazując wzmożony efekt w porównaniu z substancjami czynnymi stosowanymi indywidualnie.



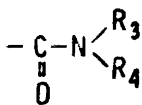
wzór 1



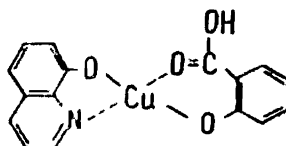
wzór 2



wzór 3



wzór 4



wzór 5