



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 09 16 (P. 243780)

Pierwszeństwo: 82 09 18 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 84 07 16

Opis patentowy opublikowano: 1986 07 25

Int. Cl.³ A01N 43/64

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający nową synergistyczną kombinację substancji czynnych.

Nowa grzybobójcza synergistyczna kombinacja substancji czynnych składa się z a) znanego 1-(4-fenylo-fenoksy)-1-(1,2,4-triazol-1-ylo)-3,3-dwumetylobutan-2-olu i b) innej znanej grzybobójczo czynnej pochodnej 1,2,4-triazolu.

Wiadomo, że mieszaniny zawierające pochodne 1,2,4-triazolu, jak np. 1-(4-chloro-fenoksy)-3,3-dwumetylo-1-(1,2,4-triazol-1-ylo)-2-butanon, w kombinacji z innymi znanymi fungicydami wykazują znacznie wyższą aktywność niż poszczególne składniki (np. opis patentowy RFN DOS nr 2 552 967). Aktywność tych mieszanin substancji czynnych nie zawsze jednak jest w pełni zadowalająca.

Stwierdzono, że nowe specjalne kombinacje substancji czynnych składające się z a) 1-(4-fenylo-fenoksy)-1-(1,2,4-triazol-1-ylo)-3,3-dwumetylobutan-2-olu o wzorze 1 i b) innej grzybobójczo czynnej pochodnej 1,2,4-triazolu o wzorze 2, w którym A oznacza grupę ketonową lub grupę CH(OH), wykazują szczególnie wysoką aktywność grzybobójczą.

Nieoczekiwanie grzybobójcza aktywność kombinacji substancji czynnych według wynalazku jest znacznie wyższa niż działanie poszczególnych składników, jak również sumy działania poszczególnych składników. Występuje tu więc efekt synergistyczny. Nie było możliwe do przewidzenia, że mieszanina zawierająca substancję czynną o wzorze 1

2

oraz substancje czynne o wzorze 2 o bardzo zbliżonej budowie będzie wykazywać efekt synergistyczny. Znalezienie takiej specjalnej kombinacji stanowi istotne wzbogacenie techniki.

Substancje czynne występujące w kombinacji według wynalazku są ogólnie określone wzorem 1 i 2. Chodzi tu o następujące związki:

związek o wzorze 1: nazwa skrócona Bitertanol,

związek o wzorze 2a: A = CO; nazwa skrócona Triadimefon.

związek o wzorze 2b: A = CH(OH); nazwa skrócona Triadimenol.

Wymienione związki są opisane np. w opisach patentowych RFN nr 2 201 063 i nr 2 324 010 względnie w odpowiadających im opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 912 752 i nr 3 952 002.

Do kombinacji substancji czynnych składającej się z substancji czynnej o wzorze 1 i substancji czynnej o wzorze 2 można dodawać jeszcze dalsze substancje czynne (np. jako komponenty trzecie).

Stosunki wagowe poszczególnych substancji czynnych mogą się wahać w szerokich granicach. Na ogół na 1 część wagową substancji czynnej o wzorze 1 przypada 0,001—50 części wagowych substancji czynnej o wzorze 2, zwłaszcza 0,01—20 części wagowych tej ostatniej, korzystnie 0,1—10 części wagowych.

Kombinacje substancji czynnych według wynalazku wykazują silną aktywność mikrobobójczą, w

związku z czym można je stosować w praktyce do zwalczania niepożądanych mikroorganizmów. Środek według wynalazku nadaje się do stosowania jako środek ochrony roślin.

Środki grzybobójcze w dziedzinie ochrony roślin stosuje się do zwalczania Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes. Dobra tolerancja przez rośliny środka według wynalazku w stężeniach niezbędnych do zwalczania chorób roślin pozwala na traktowanie nadziemnych części roślin, sadzonek i nasion oraz gleby.

Kombinacje substancji czynnych według wynalazku mają bardzo szeroki zakres działania. Można je stosować przeciwko pasożytującym grzybom atakującym nadziemne części roślin lub atakującym rośliny z gleby, jak również przeciwko patogenom przenoszonym przez nasiona. Praktyczne znaczenie mają zwłaszcza takie kombinacje substancji czynnych jako środki do zaprawiania nasion przeciwko fitopatogennym grzybom przenoszonym przez nasiona lub występującym w glebie i stamtąd atakującym rośliny uprawne. Wchodzi tu w grę schorzenia kielków, zgnilizna korzeni, schorzenia łodyg, żółteli, liści, kwiatów, owoców i nasion, wywołanych zwłaszcza przez rodzaje *Tilletia*, *Urocystis*, *Ustilago*, *Septoria*, *Typhula*, *Rhynchosporium*, *Helminthosporium* i *Fusarium*. Przez systemiczne działanie składników mieszaniny rośliny często chronione są przez dłuższy okres czasu przed patogenami atakującymi różne części rośliny, takimi jak mączniaki i rdza. Środek według wynalazku można też stosować jako środek do traktowania gleby przeciwko fitopatogennym grzybom, przy czym działają one przeciwko zgniliznie korzeni i tracheomycetozom, wywołanym np. przez patogeny gatunku *Pythium*, *Verticillium*, *Phialophora*, *Rhizoctonia*, *Fusarium* i *Thielaviopsis*.

Środek według wynalazku wykazuje też doskonałą aktywność przy bezpośrednim aplikowaniu na nadziemne części roślin przeciwko patogenom na różnych roślinach uprawnych, takim jak mączniaki (rodzaje *Erysiphe*, *Uncinula*, *Sphaerotheca*, *Podosphaera*, *Leveillula taurica*), rdza, rodzaje *Venturia*, rodzaje *Cercospora*, rodzaje *Alternaria*, rodzaje *Botrytis*, rodzaje *Phytophthora*, *Peronospora*, *Pyricularia oryzae*, *Pellicularia sasakii*.

Substancje czynne można przeprowadzić w znane preparaty, takie jak roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki, pianki, pasty, granulaty, aerozole, substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki w substancjach polimerycznych i w otoczkach do nasion, ponadto preparaty z palną wkładką, jak naboje, świece i spirale dymne i inne oraz preparaty ULV do mgławicowego rozpylania na zimno i ciepło.

Preparaty te można wytwarzać w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, znajdującymi się pod ciśnieniem skroplonym gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, na przykład emulgatorów i/lub dyspergatorów i/lub środków pianotwórczych. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można sto-

sować na przykład rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen albo alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich estry i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, oraz woda.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki i nośniki stosuje się ciecze, które są gazami w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem, takie jak gazy aerozolitowocze na przykład chlorowcowe węglowodory, a także butan, propan, azot i dwutlenek węgla. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki skalne, takie jak kaoliny, glinki, talk, kreda, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako stałe nośniki dla granulatów stosuje się skruszone i frakcjonowane mączki naturalne, takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit oraz syntetyczne granulaty z mączek nieorganicznych i organicznych, jak również granulaty z materiału organicznego, takiego jak trociny, łupiny orzechów kokosowych, kolby kukurydzy i łodygi tytoniu. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się estry polioksyetylenu i kwasów tłuszczowych, estry polioksyetylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład estry alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfonian, siarczany alkilowe, arylosulfonian oraz hydrolizaty białka. Jako dyspergatory stosuje się na przykład ligninowe ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające przyczepność, takie jak karboksymetyloceluloza, polimery naturalne i syntetyczne, sproszkowane, ziarniste lub w postaci lateksu, takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy i polioctan winylu. Można również dodawać barwniki, takie jak pigmenty nieorganiczne na przykład tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjaninowe, a także substancje śładowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku. Preparaty zawierają na ogół 0,1—95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5—90% wagowych.

Nowe kombinacje substancji czynnych można stosować jako takie, albo też w postaci preparatów także w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi jak substancje grzybobójcze, bakterio-bójcze, owadobójcze, roztoczebójcze, nicie-niobójcze, chwastobójcze, substancje chroniące przed żerowaniem ptaków, substancje wzrostowe, substancje odżywcze dla roślin i środki polepszające strukturę gleby.

Środki według wynalazku można stosować same, w postaci koncentratów lub uzyskanych z nich przez dalsze rozcieńczanie form użytkowych, takich jak gotowe do użytku roztwory, zawiesiny, emulsje, proszki, pasty i granulaty. Środki stosuje się w zwykły sposób, np. drogą podlewania, zanurzania, opryskiwania, rozpylania, rozpylania mgławicowego, parowania, wstrzykiwania, szlamowania, powlekania, opylania, posypywania, zaprawiania na sucho, na wilgotno, na mokro, w zawieszynie albo drogą inkrustowania. Przy traktowaniu części roślin stężenie substancji czynnej w preparatach może się zmieniać w szerokich granicach. Na ogół stosuje się stężenie 1—0,0001% wagowych, korzystnie 0,5—0,001% wagowych.

Do zaprawiania nasion stosuje się na ogół substancję czynną w ilości 0,001—50 g na kg nasion, korzystnie 0,01—10 g. Do traktowania gleby stosuje się substancję czynną w stężeniu 0,00001—0,1% wagowych, korzystnie 0,0001—0,02% w miejscu działania.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Testowanie Venturia (jabłoni) — działanie zapobiegawcze.

Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu;

Emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i koncentrat rozcieńcza się wodą dożądanego stężenia.

Dla zbadania aktywności zapobiegawczej młode rośliny spryskuje się do oroszenia preparatem substancji czynnej. Po wysuszeniu oprysku rośliny zakaża się wodą zawiesinę zarodników Venturia inaequalis, po czym pozostawia je na okres 1 dnia w temperaturze 20°C i przy 100% względnej wilgotności powietrza w kabinie inkubacyjnej. Następnie rośliny przenosi się do cieplarni przy temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza około 70%. Po upływie 12 dni od zakażenia ocenia się wyniki, które zebrane są w tabeli 1.

Tabela 1

Testowanie Venturia (jabłoni) — działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Porażenie w % przy stężeniu substancji czynnej	
Bitertanol (wzór 1) (znany)	0,0001%	62
Triadimefon (wzór 2a) (znany)	0,000012%	72
Mieszanina związków o wzorze 1 i 2a w stosunku 1 : 0,12	0,0001% +0,000012%	30

Przykład II. Testowanie Drechslera graminea (Helminthosporium gramineum) (jęczmień) — zaprawianie nasion.

Substancje czynne stosuje się w postaci środka do zaprawiania na sucho. Środek ten sporządza się

przez zmieszanie substancji czynnej z mączką mineralną na subtelnie sproszkowaną mieszaninę zapewniającą równomierne rozłożenie na powierzchni nasion. W celu zaprawienia zakażone nasiona wytrząsa się w ciągu 3 minut ze środkiem do zaprawiania w zamkniętej butelce szklanej. Następnie nasiona wysiewa się do przesianej wilgotnej ziemi standardowej i w zamkniętych szalkach Petriego przechowuje w lodówce w ciągu 10 dni w temperaturze 4°C, przy czym następuje kiełkowanie jęczmienia i ewentualnie również zarodników grzyba. Następnie wysiewa się wstępnie kiełkujący jęczmień w ilości 2×50 ziaren na głębokość 3 cm do ziemi standardowej i hoduje w cieplarni w temperaturze około 18°C w skrzynkach naświetlanych przez 15 godzin dziennie. Po upływie około 3 tygodni od wysiewu ocenia się u roślin objawy choroby. Wyniki testu podane są w tabeli 2.

Tabela 2

Testowanie Drechslera graminea (Helminthosporium gramineum) (jęczmień) — zaprawianie nasion

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej w mg/kg nasion	Chore rośliny w % w stosunku do ogólnie wzeszłych roślin
Nietraktowane	—	28,8
Bitertanol (wzór 1) (znany)	500	11,1
Triadimenol (wzór 2b) (znany)	200	12,3
Mieszanina związków o wzorze 1 i 2b w stosunku 2,5 : 1	500 +200	0,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek grzybobójczy, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się z 1-(4-fenyllofenoksy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-3,3-dwumetylobutan-2-olu o wzorze 1 i innej grzybobójczo czynnej pochodnej 1,2,4-triazolu o wzorze 2, w którym A oznacza grupę ketonową lub grupę CH(OH).

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 2a.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i związku o wzorze 2b.

4. Środek według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych składającą się ze związku o wzorze 1 i w związku o wzorze 2 w stosunku wagowym 1 : 0,001 do 1 : 50.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych o wzorze 1 i 2 w stosunku wagowym 1 : 0,01 do 1 : 20.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera kombinację substancji czynnych o wzorze 1 i 2 w stosunku wagowym 1 : 0,1 do 1 : 10.

