



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.12.1971 (P. 152117)

Pierwszeństwo: 15.12.1970 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano 30.10.1976

MKP A01n 9/12

Int. Cl.² A01N 9/12

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek szkodnikobójczy do zwalczania nicieni

1

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy do zwalczania nicieni pasożytujących na roślinach.

Nowe środki jako substancję czynną zawierają 2-chlorowcowo-5-amino-1,3,4-tiadiazole o wzorze 1, w którym Ha1 oznacza atom chloru lub bromu, oraz ich sole z kwasami nieorganicznymi lub organicznymi.

2-chlorowcowo-5-amino-1,3,4-tiadiazole o wzorze 1 są związkami znanymi (J. prakt. Chem. 122,289/1929) i opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 2 457 078).

Związki te wytwarza się przez bromowanie amino-1,3,4-tiadiazolu lub przez chlorowcowanie 2-merkaptto-5-amino-1,3,4-tiadiazolu do 2-chlorosulfonylu-5-acetyloamino-1,3,4-tiadiazolu i następnie gotowanie z kwasem solnym.

Związek chloroaminowy można poza tym otrzymać przez wymianę atomu bromu w 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu za pomocą kwasu solnego. W reakcjach tych tiadiazole otrzymuje się w postaci chlorowcowodorków, z których można otrzymać wolne zasady przez dodatek alkaliów, zwłaszcza amoniaku. Chlorowcowodorki można jednak również bezpośrednio stosować w środkach według wynalazku.

Sole addycyjne z innymi kwasami nieorganicznymi lub organicznymi można otrzymać przez reakcję wolnych zasad z odpowiednimi kwasami w znany sposób. Jako kwasy stosuje się na przykład kwas fosforowy, kwas siarkowy, kwas nadchlorowy, kwa-

2

sy alkilosiarłkowe, kwas benzoesowy, kwasy chlorowcobenzoesowe, kwas octowy, kwasy chlorowcooctowe, takie jak kwas tróchlorooctowy, kwas aminooctowy, kwas propionowy, kwasy chlorowcopropionowe, kwas masłowy, kwas mlekowy, kwas stearynowy, alifatyczne kwasy dwukarboksylowe, takie jak kwas szczawiowy, kwas winowy, kwas maleinowy itd.

Wytwarzanie korzystnych jako substancje czynne związków o wzorze 1, a mianowicie 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 3 i 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu o wzorze 2 jest przedstawione szczegółowo w podanych niżej sposobach postępowania A—C.

A. Ze 101 g amino-1,3,4-tiadiazolu sporządza się zawiesinę w 200 ml lodowatego kwasu octowego, po czym wkrapla 117 g bromu. Reakcja ma przebieg egzotermiczny, przy czym temperatura nie powinna przekroczyć 40°C. Mieszaninę miesza się w ciągu 1—2 dni w temperaturze 25°C, a następnie zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość roztwarza się w około 400 ml wody z lodem i alkaliczuje 25% amoniakiem. Krystaliczny produkt odsącza się i przekształca z etanolu. Otrzymuje się 140 g 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu, który rozkłada się w temperaturze 192—194°C.

B. 90 g 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu rozpuszcza się w 2000 ml 20% kwasu solnego i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą wzrotną w ciągu 12 godzin. Przezroczysty bezbarwny roztwór zatęża

się następnie pod obniżonym ciśnieniem, pozostałość rozтворя w wodzie z lodem i alkalicznie stężonym amoniakiem. Wytrącony produkt odsącza się i przekrystalizowuje z etanolu. Otrzymuje się 48 g 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu, który rozkłada się w temperaturze 191–192°C.

C. 160 g 2-merkaptto-5-amino-1,3,4-tiadiazolu (znanego z J. Chem. Soc. 1958, 1509) zawieszają się w 950 ml lodowatego kwasu octowego i dodaje 195 g bezwodnika kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30–45 minut. Po ochłodzeniu rozcieńcza się mieszaninę jedną objętością wody z lodem i w temperaturze 15°C wprowadza się chłd. Reakcja jest zakończona po upływie 3 godzin. Produkt odsącza się i jeszcze wilgotny placek filtracyjny wprowadza do 1000 ml 20% kwasu solnego.

Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu zaleją się klarowny roztwór do 1/3 objętości i dodając lód alkalicznie amoniakiem. Otrzymany produkt odsącza się przekrystalizowuje z etanolu. Otrzymuje się około 100 g 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu, który rozkłada się w temperaturze 192°C.

Substancje czynne o wzorze 1 nadają się doskonale do zwalczania pasożytujących na roślinach nicieni lub ich stadiów rozwojowych, na przykład przedstawicieli następujących gatunków: *Meloidogyne* spp., *Heterodera* spp., *Ditylenchus* spp., *Pratylenchus* spp., *Helicotylenchus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Rotylenchus* spp., *Rotylenchulus* spp., *Tylenchulus* spp., *Belonolaimus* spp., *Trichodorus* spp., *Radopholus* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp.

Do substancji czynnych o wzorze 1 w celu rozszerzenia spektrum działania można mieszać środki bakteriobójcze, fungistatyczne, bakteriostatyczne, nicieniobójcze i/lub na przykład następujące środki grzybobójcze: octan dodecyloguanidyny (Dodine), pięciokloronitrobenzen (Quintozene), pięcioklorofenol (PCP), 2-(1-metylo-n-propylo) 4,6-dwunitrofenylo-2-metylokrótonian (Binapacryl), 2-(1-metylo-n-heptylo)- 4,6- dwunitrofenylokrótonian (Dinocap), 2,6-dwuchloro-4-nitroanilina (Dichloran), 2,3,5,6-czterochlorobenzochinon-1,4 (Chloranil), 2,3-dwuchloronaftochinon-1,4 (Dichlone), N-(trójchlorometylo)-ftalimid (Folpet), N-(trójchlorometylo)-cykloheks-4-en-1,2-dwukarboksymid (Captan), N-(1,1,2,2- czterochloroetylo)- cykloheks-4-en-1,2-dwukarboksymid (Captafol), N-metanosulfonalo-N- trójchlorometylo- p- chloroanilina, N'- dwuchlorofluorometylo- N,N- dwumetylo- N'- fenylosulfamid (Dichlorfluamid), dwutiofosfonian O-etylo-S-benzylu-fenylo- tylofosforan O,O-dwumetylo-S-benzylu, etyleno-1,2- bis- dwutiokarbaminian dwusodowy (Nabam), etyleno-1,2-bis-dwutiokarbaminian cynku (Zineb), etyleno-1,2-bis-dwutiokarbaminian manganawy (Maneb), dwusiarczek czterometylo- tiuramu (Thiram), 1-oksy-3-acetylo-6-metylo-cykloheksen-5-dion-2,4 (kwas dehydrooctowy), 8-hydroksychinolina (8-quinolinol), 2-dwumetyloamino-6-metylo-5-n-butylu-4-hydroksy-pyrymidyna, N-benzimidazolilo- 2- N(butylokarbamylu)- karbaminian metylu (Benomyl), 2-etyloamino-6-metylo-5-n-butylu-4-hydroksypyrymidyna, 2,3-dwucyjano-1,4-

-dwutiaantrachinon (Dithianon), 2-(4-tiazolilo)-benzimidazol, 3,5-dwumetyloczterowodoro-1,3,5-tiadiazyno-2-tion (Dazomet), 2,3-dwu- wodoro-5-karboksy-anilido-6-metylo-1,4-oksytyna, alkohol pięcioklorobenzylowy.

Związki o wzorze 1 można stosować same lub wraz z odpowiednimi nośnikami i/lub dodatkami. Jako nośniki i dodatki stosuje się substancje stałe lub ciekłe, używane zwykle w tego rodzaju środkach, takie jak substancje stałe lub regenerowane, rozpuszczalniki, dyspergatory, środki zwilżające, zwiększające przyczepność, zagęszczacze, środki wiążące i/lub nawozy.

Związki o wzorze 1 można stosować w środkach do opylania, koncentraty emulsyjnych, granulatach, dyspersjach, środkach do rozpylania, roztworach lub zawiesinach zwykle stosowanych w tej dziedzinie.

Srodek według wynalazku wytwarza się w znany sposób przez dokładne zmieszanie i/lub zmielenie substancji czynnych o wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem dyspergatorów lub rozpuszczalników obojętnym względem substancji czynnej.

Substancje czynne można wytwarzać i stosować jako następujące postacie użytkowe: stałe postacie użytkowe, takie jak środki do opylania, środki do rozsiewania, granulaty, granulaty powlekane, granulaty impregnowane i granulaty jednorodne, a także ciekłe postacie użytkowe, takie jak postacie dające się dyspergować w wodzie, na przykład proszki zwilżania, pasty i emulsje oraz roztwory.

W celu wytwarzania stałych postaci użytkowych, takich jak środki opylania lub środki do rozsiewania, miesza się substancje czynne ze stałymi nośnikami, takimi jak kaolin, talk, glina, less, kreda, wapień, grysik wapienny, ataclay, dolomit, ziemia okrzemkowa, stracony kwas krzemowy, krzemiany metali ziem alkalicznych wapnia i magnezu, tlenek magnezu, zmielone tworzywa sztuczne, nawozy, takie jak siarczan amonu, fosforan amonu, azotan amonu, mocznik, mielone produkty roślinne, takie jak mąka zbożowa, mączka z kory drzew, mączka drzewna, mączka z łupin orzechów, sproszkowana celuloza, pozostałości po ekstrakcji roślin, węgiel aktywny itd., osobno lub w postaci mieszanin.

Granulaty wytwarza się w ten sposób, że substancję czynną o wzorze 1 rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i tak otrzymany roztwór nanosi się na granulowany minerał, na przykład atapulgit, SiO₂, granicalcium, bentonit itd. i następnie odparowuje rozpuszczalnik.

Granulaty z polimerów wytwarza się tak, że substancje czynne o wzorze 1 miesza się ze związkami zdolnymi do polimeryzacji, takimi jak mocznik /formaldehyd, dwucyjano- dwuamid /formaldehyd, melamina /formaldehyd i inne, po czym prowadzi się polimeryzację oszczędzającą, w której granulowanie odbywa się jeszcze w czasie żelowania.

Korzystnie nasycą się substancjami czynnymi na przykład w postaci roztworów (w niskoprężących rozpuszczalnikach) gotowe, porowate granulaty polimerów (mocznik — formaldehyd, poliakrylonitryl, poliestry i inne) o określonej powierzchni i ko- rzystnym, z góry określonym stosunku adsorpcji/

/desorpcji i usuwa rozpuszczalnik. Tego rodzaju granulaty polimerów można stosować w postaci mikrogranulatów o ciężarze nasypowym korzystnie 300 g/litr—600 g/litr również przy użyciu rozpylaczy. Rozpylanie można prowadzić nad powierzchniami upraw roślin uprawnych za pomocą samolotów.

Granulaty można również otrzymać przez zbrylanie nośnika z substancją czynną i dodatkami i następnie rozdrabnianie.

Do mieszanin tych można dalej dodawać substancje stabilizujące substancję czynną i/lub substancje niejonotwórcze, anionocenne i kationocenne, które polepszają przyczepność substancji czynnej do roślin i części roślin (środki zwiększające przyczepności i kleje) i/lub polepszają zwilżalność (środki zwilżające) oraz zdolność do dyspersji (dyspergatory).

Stosuje się na przykład następujące substancje: mieszanina oleiny z wapnem, pochodne celulozy, takie jak metyloceluloza, karboksymetyloceluloza, etery hydroksyetylenoglikolowe mono- i dwualkofenoli o 5—15 grupach tlenu etylenu w cząsteczce i 8—9 atomów węgla w części alkilowej, kwas ligninosulfonowy, jego sole z metalami alkalicznymi i metalami ziem alkalicznych, etery glikoli polietylenowych (karbowaksy), eter poliglikolowy alkoholi tłuszczowych o 5—20 grupach tlenu etylenu w cząsteczce i 8—18 atomach węgla w części pochodzącej z alkoholu tłuszczowego, produkty kondensacji tlenu etylenu, tlenu propylenu, poliwinylpirolidony, alkohole poliwinylowe, produkty kondensacji moczni-formaldehyd oraz produkty kondensacji lateksu.

Koncentraty substancji czynnej dającej się dyspergować w wodzie, to jest proszki zwilżalne, pasty i koncentraty emulsyjne, można za pomocą wody rozcieńczyć do każdego żadanego stężenia. Składają się one z substancji czynnej, nośnika, ewentualnie dodatków stabilizujących substancję czynną, substancji powierzchniowo czynnych i środków przeciwpieńnych oraz ewentualnie rozpuszczalników.

Proszki zwilżalne i pasty otrzymuje się przez zmieszanie i zmielenie w odpowiednich urządzeniach do stanu jednorodności substancji czynnej i dyspergatorami i sproszkowanymi nośnikami. Jako nośniki stosuje się na przykład substancje opisane wyżej przy omawianiu stałych postaci użytkowych.

W niektórych przypadkach korzystne jest stosowanie mieszanin różnych nośników. Jako dyspergatory stosuje się na przykład produkty kondensacji sulfonowanego naftalenu i sulfonowanych pochodnych naftalenu z formaldehydem, produkty kondensacji naftalenu lub kwasu naftalenosulfonowego z fenolem i formaldehydem oraz sole metali alkalicznych, amonowe i metali ziem alkalicznych kwasu ligninosulfonowego, ponadto alkiloarylosulfoniany, sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasu dwubutylonaftalenosulfonowego, siarczany alkoholi tłuszczowych, takie jak sole siarczanów heksadekanoli, heptadekanoli, oktadekanoli i sole siarczanów eterów glikolowych alkoholi tłuszczowych, sól sodową oleilometylotaurydu, dwu-

trzeciorzędowe glikole acetylenowe, chlorek dwualkilodwulaurioloamoniowy i sole metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych kwasów tłuszczowych.

Jako środki przeciwpieńne stosuje się na przykład silikony.

Substancje czynne z wyżej omówionymi dodatkami miesza się, miele, przepuszcza przez sito i przesiewa tak, aby wielkość ziarna stałego składnika nie przekroczyła w przypadku proszków zwilżanych 0,02—0,04 mm, a w przypadku past 0,03 mm. Do wytwarzania koncentratów emulsyjnych i past stosuje się wyżej wymienione dyspergatory, rozpuszczalniki organiczne oraz wodę. Jako rozpuszczalniki stosuje się na przykład alkohole, benzen, ksyleny, toluen, siłfotlenek dwumetylowy oraz frakcje ropy naftowej wrzące w temperaturze 120—350°C. Rozpuszczalniki powinny być praktycznie bezwonne, nie fitotoksyczne i obojętne względem substancji czynnej.

Środek według wynalazku można stosować także w postaci roztworów. W tym przypadku substancję czynną lub kilka substancji czynnych o wzorze 1 rozpuszcza się w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, mieszaninach rozpuszczalników lub w wodzie. Jako rozpuszczalniki organiczne można stosować węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ich chlorowane pochodne, alkilonaftaleny, oleje mineralne same lub w mieszaninie pomiędzy sobą. Roztwory powinny zawierać substancję czynną w stężeniu 1—20%.

Zawartość substancji czynnej w wyżej opisanych środkach wynosi 0,1—95%, przy czym w przypadku aplikowania z samolotu lub przy użyciu odpowiednich urządzeń można stosować stężenia do 90,5% lub nawet czystą substancję czynną.

Do zwalczania pasożytujących na roślinach nicieni stosuje się tiadiazole o wzorze 1 w postaci stałych lub ciekłych środków. Do zastosowania w glebie korzystnie stosuje się środki, które zapewniają równomierne rozdzielanie substancji czynnej w warstwie gleby o głębokości 15—25 cm. Sposób stosowania i rodzaj postaci użytkowej preparatu zależy zwłaszcza od klimatu i warunków glebowych.

Ze względu na to, że nowe substancje czynne nie są fitotoksyczne i nie wpływają na kiełkowanie, można je stosować bez przestrzegania tak zwanego okresu karencyjnego bezpośrednio przed lub po siewie roślin. Za pomocą nowych środków można traktować również już istniejące uprawy roślin.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wytwarzanie i działanie środka według wynalazku.

Przykład I. Granulaty. W celu wytwarzania 10% granulatu stosuje się następujące substancje:

- a) 10 części 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazoli
- 4 części glikolu polietylenowego
- 2 części kwasu krzemowego
- 84 części grysiku wapiennego

Substancję czynną miele się drobno i miesza z grysikiem wapiennym, po czym dodaje glikol polietylenowy i wreszcie kwas krzemowy.

Granulat ten wprowadza się w stężeniu 3 g substancji czynnej na m² na głębokość 10 cm do lekkiej piaszczystej gleby (otwarte pole doświadczalne) bezpośrednio przed siewem. Gleba ta była w na-

turalny sposób zainfekowana *Meloidogyne incognita*. Do tak przygotowanej gleby sieje się *Hybiscus esculentus* (Okra-Clemson Spineless). Wyniki doświadczenia bada się po upływie 70 dni licząc nicienie znajdujące się przy korzeniach.

Bonitacja działania nicieniobójczego:

0 = działanie bardzo dobre (brak nicieni)

5 = brak działania (nicienie jak w próbie kontrolnej)

1—4 = stopnie pośrednie.

Doświadczenie wykazało, że 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazol ma bardzo dobre działanie nicieniobójcze (rośliny praktycznie bez nicieni), wartość bonitacyjna 0,6.

b) 10 części 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu
10 części parafiny o temperaturze topnienia 50—52°C

2 części glikolu polietylenowego

1 część kwasu krzemowego

77 części grysiku wapiennego 0,4—0,8 mm.

Substancje czynne miele się drobno, miesza z grysiem wapiennym i następnie z glikolem polietylenowym. Na mieszaninę tę rozpyla się roztwór parafiny w eterze naftowym i pozostawia do wyschnięcia. Na końcu dodaje się kwas krzemowy.

Tak otrzymany granulaty wprowadza się do średnio ciężkiej piaszczystej gleby sztucznie zakażonej *Meloidogyne arenaria*, w stężeniu 5 g substancji czynnej na m² bezpośrednio przed sadzeniem na głębokość 10 cm. Do tak przygotowanej gleby sadi się sadzonki pomidorów i po upływie 40 dni nicienie znajdujące się przy korzeniach, liczy się.

Bonitacja działania nicieniobójczego jak w doświadczeniu a).

Również i w tym doświadczeniu rośliny były praktycznie pozbawione nicieni, wartość bonitacyjna dla 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu wynosi 0,3.

Przykład II. Środki do opylania. W celu wytworzenia a) 5% i b) 2% środka do opylania stosuje się następujące substancje:

a) 5 części 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu

95 części talku,

b) 2 części 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu

1 część kwasu krzemowego o wysokim stopniu rozdrobnienia

97 części talku.

Substancje czynne miesza się z nośnikami i miele.

Przykład III. Środki do rozsiewania. W celu wytwarzania 20% środka do rozsiewania stosuje się następujące substancje:

20 części 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu

1 część oleju parafinowego.

79 części talku.

Substancje czynne miesza się z nośnikami i miele.

Przykład IV. Proszki zwilżalne. W przypadku wytwarzania 25% proszków zwilżalnych stosuje się następujące składniki:

a) 25 części 2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazolu

5 części soli wapniowej kwasu ligninosulfonowego

3 części dwubutylo-naftalenosulfonianu sodu

2 części mieszaniny kredy Champagne i hydroksyetylocelulozy (1 : 1)

20 części kredy Champagne

45 części kaolinu,

b) 25 części 2-chloro-5-amino-1,3,4-tiadiazolu

5 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych, kwasów fenolosulfonowych i formaldehydu (3 : 2 : 1)

20 2 części dwubutylo-naftalenosulfonianu sodu

2 części mieszaniny kredy Champagne i hydroksyetylocelulozy (1 : 1)

66 części kaolinu.

Substancje czynne miesza się z dodatkami dodatkami w odpowiednich mieszalnikach i miele w odpowiednich młynach i walcach. Otrzymuje się proszki zwilżalne, które można rozcieńczyć wodą, wytwarzając zawiesiny o dowolnym stężeniu.

Przykład V. Działanie nicieniobójcze. W celu zbadania działania przeciwko nicieniom żyjącym w glebie wprowadza się substancję czynną o podanych stężeniach do piasku lub ziemi zakażonej *Meloidogyne arenaria* i dokładnie miesza. Do tak przygotowanej gleby w szeregu doświadczeń A sadi się bezpośrednio po tym sadzonki pomidorów, a w szeregu doświadczeń P wysiewa się pomidory po upływie 6 dni.

W celu oznaczenia działania nicieniobójczego liczy się znajdujące się przy korzeniach nicienie po upływie 28 dni od momentu sadzenia lub siewu.

Bonitacja działania nicieniobójczego:

0 = bardzo dobre (brak nicieni)

1 = dobre

2 = wystarczające

3 = mierne

4 = słabe

5 = brak działania (zakażenie równe próbie kontrolnej).

Wyniki podano niżej w tablicy.

50

Tablica

Substancja czynna	Stężenie w ppm	Działanie nicieniobójcze			
		A		P	
		piasek	ziemia	piasek	ziemia
2-bromo-5-amino-1,3,4-tiadiazol	50	0	0,3	0	0
	10	0	2	0	1
czterowodoro-3,5-dwumetylo-2H-1,3,5-tiadiazyno-2-tion	50	2	5	0	2
	10	5	5	4	5
znany z Chem. Week nr 12.4. 69. str. 56					

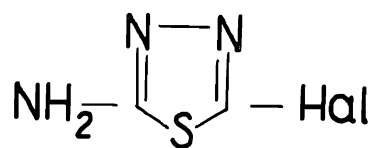
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy do zwalczania nicieni pasożytniczych na roślinach, **znamienny tym**, że zawiera jako substancję czynną tiadiazol o wzorze 1, w którym Hal oznacza atom chloru lub bromu, lub sól tego tiadiazolu z nieorganicznymi lub orga-

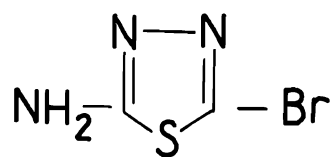
nicznymi kwasami oraz odpowiednie nośniki i/lub dyspergatory.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 2.

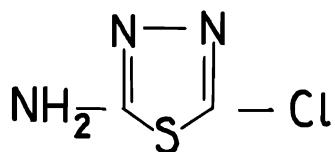
3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 3.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3