



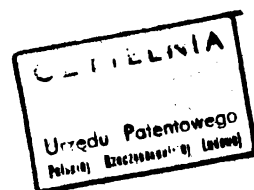
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 03 05 (P. 230010)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 13

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 05



Int. Cl.³ A01N 43/52
A01N 41/04

Twórcy wynalazku: Janusz Świętosławski, Edmund Bakuniak, Janina Ptaszkowska, Jadwiga Górska-Poczopko, Jan Święch, Edward Czaplicki

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

Środek do zwalczania szkodliwych mikroorganizmów

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodliwych mikroorganizmów a zwłaszcza grzybów pasożytniczych atakujących rośliny i do zabezpieczania materiałów przed korozją mikrobiologiczną.

Do zwalczania szkodliwych mikroorganizmów -- grzybów i bakterii pasożytujących na roślinach uprawnych a także powodujących korozję mikrobiologiczną materiałów stosuje się różne substancje chemiczne, w tym również pochodne kwasu benzimidazolokarbaminowego.

Jako środki grzybobójcze znane są z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1 195 180 także sole estrów kwasu benzimidazolokarbaminowego z kwasami nieorganicznymi i organicznymi o stałej jonizacji powyżej $1,5 \times 10^{-5}$ i opisu patentowego polskiego nr 91 617 addukty estrów kwasu benzimidazolokarbaminowego i organicznych kwasów sulfonowych.

Wymienione wyżej związki przy dobrej skuteczności wobec grzybów pasożytujących na roślinach są mniej skuteczne wobec mikroorganizmów powodujących korozję biologiczną materiałów. Mikroorganizmy te, zwłaszcza takie jak *Chaetomium globosum*, *Stachybotritis atra*, *Myrothecium verrucaria*, a szczególnie *Trichoderma viride* są wysoce odporne na stosowane powszechnie środki grzybobójcze, w tym również na pochodne kwasu benzimidazolokarbaminowego. Nieoczekiwanie stwierdzono, że środek zawierający jako substancję czynną mie-

2

szaninę adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego i kwasu alkilohydroksybenzenosulfonowego oraz kwasu alkilohydroksybenzenodwusulfonowego najlepiej w stosunku 1:1 o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym n jest liczbą całkowitą od 1 do 18, a x stanowi liczbę 1 i 2 wykazuje wysoką aktywność w zwalczaniu zarówno grzybów pasożytniczych wywołujących choroby roślin jak i mikroorganizmów powodujących mikrobiologiczną korozję materiałów pochodzenia naturalnego i sztucznego.

Środek według wynalazku zwalcza w warunkach laboratoryjnych grzyby pasożytnicze atakujące rośliny oraz materiał pochodzenia naturalnego i sztucznego.

Badania laboratoryjne przeprowadzono na następujących gatunkach grzybów testowych: *Botrytis cinerea*, *Fusarium culmorum*, *Rhizoctonia solani*, *Chaetomium globosum*, *Stachybotrys atra*, *Trichoderma viride* oraz *Myrothecium verrucaria*, według metody hamowania wzrostu liniowego grzybní, polegającej na dodawaniu określonych stężeń substancji czynnej do pożywki agarowo-ziemniaczanej, a następnie zakażaniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym. Po okresie inkubacji od 3 do 6 dni w zależności od rozwoju grzybní w próbie kontrolnej, dokonano pomiarów liniowych strefy wzrostu grzybní.

Drugi rodzaj testu in vivo przeprowadzono w warunkach szklarniowych na pszenicy z *Erysiphe gra-*

minis. Polega on na opryskaniu siewek pszenicy w fazie dwóch liści roztworem badanym, a następnie po 24 godzinach siewki zakazano zarodnikami grzyba *Erysiphe graminis*. Oceny porażenia drugiego liścia opryskanego dokonano po sześciu dniach wg 6-cio stopniowej skali porażenia, a wyniki podano w % porażenia liści w stosunku do kontroli bez preparatu.

W tabeli 1 zestawiono wyniki badań środka według wynalazku na grzybie testowym *Aspergillus niger*. Stwierdzono, że mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym działa znacznie bardziej skutecznie aniżeli sam karbendazym zwłaszcza w stężeniu 5 i 2,5 ppm składnika czynnego.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań środka według wynalazku na grzybie testowym *Botrytis cinerea*. I w tym przypadku środek wg wynalazku jest bardziej skuteczny aniżeli sam karbendazym co najlepiej obrazuje stężenie składnika czynnego 1,25 ppm.

W tabeli 3 i 4 zestawiono wyniki badań środka wg wynalazku na grzybach testowych *Fusarium culmorum* i *Rhizoctonia solani*. Podobnie jak to miało miejsce w dwóch poprzednich przypadkach skuteczność środka jest wyższa od karbendazymu.

W tabeli 5 przedstawiono wpływ środka według wynalazku na zwalczanie *Erysiphe graminis* — mączniaka prawdziwego atakującego zboża w czasie zaawansowanej vegetacji. Procent porażenia roślin ze środkiem wg wynalazku jest mniejszy aniżeli w przypadku zastosowania karbendazymu.

W tabeli 6—8 zestawiono wyniki badań środka według wynalazku na grzybach testowych *Chaetomium globosum*, *Stachybotrys atra*, *Trichoderma viride* ważnych z punktu widzenia ochrony materiałów.

We wszystkich zastosowanych stężeniach działanie środka jest zdecydowanie lepsze od karbendazymu. W tabeli 9 zestawiono wyniki badań środka wg wynalazku na grzybie testowym *Myrothecium verrucaria*, służącym do oceny korozji mikrobiologicznej materiałów. Również i w tym przypadku skuteczność środka wg wynalazku jest wyższa aniżeli karbendazymu co w szczególności jest zaznaczone w stężeniu 2,5 ppm składnika czynnego.

Środek według wynalazku może być stosowany w formie preparatu stałego lub ciekłego, zawierającego środki powierzchniowo czynne takie jak:

dyspersatory, emulgatory i zwilzacze, nośniki pochodzenia mineralnego lub syntetycznego.

Preparat handlowy może być wytworzony w formie proszków zwilżalnych przeznaczonych do sporządzania zawiesin wodnych, proszków do zaprawiania ziarna metodą suchą lub na mokro, środków do nasycania i konserwacji drewna oraz proszków opylowych do bezpośredniego stosowania. Nośnikami dla tych form mogą być: kaolin, krzemionka kopalna albo syntetyczna, bentonit, talk, mąka zbożowa albo mączka z kory drewna lub łupin orzecha włoskiego.

Środek według wynalazku w formie ciekłej może występować jako koncentrat emulgujący do sporządzania emulsji wodnych lub w formie roztworów do bezpośredniego opryskiwania lub impregnacji.

Rozpuszczalnikami i rozcieńczalnikami mogą być znane produkty takie jak np. alkohole, ketony i estry alifatyczne lub aromatyczne, węglowodory parafinowe względnie oleje. Środek może zawierać dodatkowo substancje zwalczające owady, odstraszające ptaki, substancje wzrostowe a także inne fungicydy a ponadto może być dodawany do tworzyw sztucznych, klejów, lakierów, farb, barwników i innych naturalnych i sztucznych materiałów.

Poniżej podaje się przykłady wytwarzania form użytkowych środka grzybobójczego wg wynalazku.

Przykład I. 15 części wagowych mieszaniny adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym rozpuszcza się w 20 częściach wagowych sulfotlenku dwumetylowego (DMSO) i 55 części wagowych cykloheksanolu i miesza się z 10 częściami wagowymi mieszaniny etoksylogowego nonylofenolu i alkilobenzenosulfonianu wapnia. Otrzymuje się 15% koncentrat do rozcieńczania wodą z utworzeniem emulsji o każdym żądanym stężeniu lub do rozcieńczania olejem napędowym.

Przykład II. 12 części wagowych mieszaniny adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym rozpuszcza się w 40 częściach wagowych cykloheksanolu i 38 części wagowych ftalanu dwumetylowego i miesza się z 10 częściami wagowymi mieszaniny etoksylogowanego oleju roślinnego i alkilobenzenosulfonianu wapnia. Produkt służy jako koncentrat emulgujący i można go rozcieńczać wodą z utworzeniem emulsji o każdym wymaganym stężeniu.

Tabela 1

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na *Aspergillus niger* wyrażona w postaci średniej strefy wzrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm.		
			10	5	2,5
1	2	3	4	5	6
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	40,2	0,0	0,0	5,0

c. d. tabeli 1

1	2	3	4	5	6
2.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem tertamylhydroksybenzenosulfonowym oraz kwasem p-tertamylhydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	40,2	0,0	0,0	12,0
3.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem o-metylohydroksybenzenosulfonowym oraz kwasem o-metylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	40,2	0,0	0,0	18,5
4.	Karbendazym	40,2	0,0	0,7	24,2

Tabela 2

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na *Botrytis cinerea*
wyrażona w postaci średniej strefy rozrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm			
			10	5	2,5	1,25
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	40,2	0,0	0,0	0,0	0,0
2.	Karbendazym	40,2	0,0	0,0	0,0	7,3

Tabela 3

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na *Fusarium culmorum*
wyrażona w postaci średniej strefy rozrostu grzybni w mm

Lp.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji aktywnej w ppm:		
			10	5	2,5
1	2	3	4	5	6
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	0,0
2.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem p-tertamylhydroksybenzenosulfonowym oraz kwasem p-tertamylhydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	0,0

c. d. tabeli 3

1	2	3	4	5	6
3.	Mieszanina adduktów estru metyloвого kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem o-metylohydroksybenzenosulfonowym oraz kwasem o-metylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	4,0
4.	Karbendazym	45,0	0,0	0,0	6,7

Tabela 4

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na *Rhizoctonia solani* wyrażona w postaci średniej strefy rozrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm		
			10	5	2,5
1	2	3	4	5	6
1.	Mieszanina adduktów estru metyloвого kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	2,5
2.	Mieszanina adduktów estru metyloвого kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem p-tertamylhydroksybenzenosulfonowym oraz kwasem p-tertamylhydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	6,0
3.	Mieszanina adduktów estru metyloвого kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem o-metylohydroksybenzenosulfonowym oraz kwasem o-metylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	7,0
4.	Karbendazym	45,0	0,0	0,0	9,0

Tabela 5

Efektywność działania środka wg wynalazku w zwalczaniu *Erysiphe Graminis* na pszenicy

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Porażenie w % w stosunku do kontroli przy stężeniu 1000 ppm
1	2	3	4
1	Mieszanina adduktów estru metyloвого kwasu 2-benzimidazolo-karbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stężeniu	100,0	8,0
2	Karbendazym	100,0	10,0

Tabela 6

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na grzybie testowym *Chaetomium globosum* wyrażona w postaci średniej strefy wzrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm			
			20	10	5,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	34,2	0,0	0,0	0,0	6,0
2.	Karbendazym	34,2	9,5	13,0	16,7	18,0

Tabela 7

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na grzybie testowym *Stachybotris atra* wyrażona w postaci średniej strefy wzrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm			
			20	10	5,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	20,7	0,0	0,0	0,0	3,0
2.	Karbendazym	20,7	7,7	14,7	18,0	18,3

Tabela 8

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na grzybie testowym *Trichoderma viride* wyrażona w postaci średniej strefy rozrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm			
			20	10	5,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	45,0	0,0	0,0	0,0	3,0
2.	Karbendazym	45,0	25,2	45,0	45,0	45,0

Tabela 9

Efektywność działania środka wg wynalazku badanego na grzybie testowym
 Myrothecium verrucaria wyrażona w postaci średniej strefy wzrostu grzybni w mm

L.p.	Substancja czynna	Kontrola bez środka	Stężenie substancji czynnej w ppm			
			20	10	5,0	2,5
1	2	3	4	5	6	7
1.	Mieszanina adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego z kwasem nonylohydroksybenzenosulfonowym i nonylohydroksybenzenodwusulfonowym w stosunku 1:1	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0
2.	Karbendazym	18,2	0,0	0,0	0,0	13,5

Zastrzeżenie patentowe

Środek do zwalczania szkodliwych mikroorganizmów, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę adduktów estru metylowego kwasu 2-benzimidazolokarbaminowego z kwasem

alkilohydroksybenzenosulfonowym oraz z kwasem alkilohydroksybenzenodwusulfonowym użytych najkorzystniej w stosunku 1:1, o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym n jest liczbą całkowitą od 1 do 18, a x stanowi liczbę 1 i 2.

