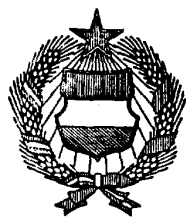


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

A bejelentés napja: (22) 82. 07. 02.

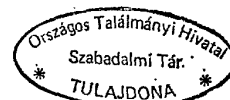
(21) 2173/82

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 04. 30.

Megjelent: (45) 1987. 12. 23.

(11) 187 735

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 07 D 215/30,
A 01 N 55/02



Feltaláló(k): (72)

MULLER Bernard, vegyész, St-Germain-en-Laye, PIAT René, vegyész, Bois-Guillaume, RENSING Cornelis, vegyész, Oissel, TRAJIN Jean-Paul, vegyész, Rouen, FR

Szabadalmaz: (73)

F. Hoffmann-La Roche et Co.AG., Basel, CH

(54) **HATÓANYAGKÉNT β' -FORMÁBAN LÉVŐ RÉZ-OXINÁTOT TARTALMAZÓ GOMBARTÓ KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAG ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

(57) KIVONAT

Eljárás β' -formában levő réz-oxinát előállítására oly módon, hogy

a) 8-hidroxi-kinolin-szulfátot vizes közegben réz(II)szulfáttal reagáltatnak;

b) a pH-t valamely szervetlen bázis – előnyösen ammónium-hidroxid – hozzáadásával 2 és 3,5 közötti értékre állítják be;

c) a képződő csapadékot elválasztják és

d) az elválasztott csapadékot 40 °C és 220 °C közötti hőmérsékleten dehidratálják.

A találmány továbbá a réz-oxinát β' -formáját tartalmazó, stabilizált gombartó készítményekre vonatkozik.

Találmányunk hatóanyagként β' -formában levő réz-oxinátot tartalmazó gombairtó készítményekre és a hatóanyag előállítására vonatkozik.

A gombairtó készítmények elsősorban vetőmagvak megvédésére alkalmazhatók és célszerűen stabilizált vizes szerek lehetnek. A készítmények antibakteriális hatást is mutatnak.

Régóta ismert, hogy a réz-oxinát – azaz a réz(II) 8-hidroxi-kinolinnal képezett komplexe – biocid tulajdonságokkal rendelkezik. Ezt a komplexet különösen gabonavetőmagok megvédésére fungicid szerek hatóanyagaként alkalmazzák.

A réz-oxinát több előnyt mutat. Ez a komplex nem izgató, kezelése problémamentes, toxicitása nagyon csekély, gyakorlatilag nem illékony és nagyon stabil.

A réz-oxinátot fenti tulajdonságai révén különösen a növényvédelemben alkalmazzák.

A kereskedelmi forgalomban levő réz-oxinát különösen Fusariozák, Septoriozis és gabonaüszög ellen fejt ki értékes hatást, ugyanakkor Helminthosporiozis elleni hatása gyenge.

Találmányunk célkitűzése a réz-oxinát értékes tulajdonságait nagyobb hatékonysággal és szélesebb hatásspektrummal egyesítő anyag előállítása.

Azt találtuk, hogy ez az anyag nem a réz-oxinát-származékok között, hanem magában a réz-oxinátban jelentkezik. Palenik [Acta Cryst. 1964, 17 (6) 687–95] és Suito, Arakawa, Kobayashi [Kolloid-z.z. Polym. 1966, 212 (2) 155–161] közleményeinek megjelenése óta ismert, hogy a réz-oxinát polimorf anyag, azaz különböző kristályformákban lép fel.

Eddig hét kristályos réz-oxinát formát ismertek fel, mégpedig az α , α' , β , β' , β'' , γ és γ' formákat. Az α , α' , γ és γ' forma pusztán laboratóriumi érdekesség, míg normál körülmények és szokásos felhasználás mellett a β forma a legstabilabb. Ezért mind ez ideig a β -formát használták a réz-oxinát hatásának kifejtésére.

Meglepő módon azt találtuk, hogy a mindeddig instablnak tekintett, a normál körülmények között stabil β -forma és a magasabb hőmérsékleten stabil β'' -forma között átmeneti formának tekintett β' -forma aktivitás-spektruma sokkal nagyobb mint a β -formáé, ugyanakkor gombaellenes hatása is nagymértékben felülmúlja a β -formáét.

Találmányunk a réz-oxinát β' -formájának előállítására és a réz-oxinát β' -formáját tartalmazó stabil készítményekre és ezek előállítására vonatkozik. A β' -forma ugyanis nedvesség jelenlétében – különösen vizes közegben – a β -formává alakul át.

Találmányunk tárgya eljárás a réz-oxinát β' -formájának előállítására oly módon, hogy

a) 8-hidroxi-kinolin-szulfátot vizes közegben réz(II)szulfáttal reagáltatunk;

b) a pH-t valamely szerves bázis – előnyösen ammónium-hidroxid – hozzáadásával 2 és 3,5 közötti értékre állítjuk be;

c) a képződő csapadékot elválasztjuk és

d) az elválasztott csapadékot 40 °C és 220 °C közötti hőmérsékleten dehidratáljuk.

A réz-oxinát β' -formája $(C_9H_6ON)_2Cu$ összegképletnek megfelelő vegyület; mely olivazöld színű

szilárd anyag, erősen elektrosztatikus és szálszerű mikroszerkezettel rendelkezik.

A röntgenelhajlási vonalak decimális fokokban: $(20) = 7,15; 11,95; 13; 14,7$.

A szerves vegyületek túlnyomó többsége fizikai tisztítási módszerekkel tiszta formában előállítható. Ezzel szemben az oxin (8-hidroxi-kinolin) kelátjai – különösen a réz(II)kelát – fizikokémiai jellemzőit teljesen

- a felhasznált kiindulási anyagok minősége;
- a reakció-komponensek összetétele és
- a reakciókörülmények – beleértve a mosást és dehidratálást – határozzák meg.

A reakciót vizes fázisban végezzük el. Az a) lépésnél előnyösen oly módon járhatunk el, hogy a réz(II)szulfát vizes oldatát vizes oxin-szulfát (8-hidroxi-kinolin szulfátja) oldattal reagáltatjuk és az utóbbi vegyületet enyhe sztöchiometrikus fölöslegben alkalmazzuk (pl. kevesebb mint 5 mól% fölöslegben).

A reakciót előnyösen 40 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten, különösen előnyösen 0 °C és 20 °C között – pl. 10 °C-on – végezhetjük el.

A reakció során savassá váló reakcióelegyet bázis hozzáadásával ugyanazon a hőmérsékleten semlegesítjük. E célra előnyösen ammóniát alkalmazhatunk, azonban más bázisokat (pl. alkálifém-hidroxidokat vagy alkáliföldfém-hidroxidokat vagy szerves bázisokat) is felhasználhatunk.

A reakció végén uralkodó pH-érték döntő jelentőségű tényező, minthogy a pH 2,0 és 3,5 közötti értékre – előnyösen 2,5 és 2,8 közötti értékre – való beállítása révén nem csupán a 8-hidroxi-kinolin-só semlegesítésénél keletkező oxintól, hanem az oxinattól különböző, a reagensekben levő fémek (vas, nikkel, kalcium, magnézium) nagy részétől is megszabadulunk.

Az eljárásunk szerinti d) dehidratálási lépést előnyösen 60–160 °C-os hőmérsékleten, általában 120 perc és 0,5 mp közötti ideig végezhetjük el, különösen előnyösen 80–140 °C-on, 20 perc és 0,5 mp közötti reakcióidővel dolgozhatunk. A hőmérséklet emelésével a reakcióidő természetesen megrövidül. Ha β' -formában levő réz-oxinátot túl hosszú időn át tartunk magasabb hőmérsékleten, az β'' -formává alakul át, melyből szobahőmérsékleten a stabil β -forma képződik. Így pl. 30 °C-on víz jelenlétében 275 óra után a β'' -forma 80%-a a β -formává alakul át.

A fenti módon előállított β' -formájú réz-oxinát 1%-nál kevesebb szennyezést tartalmaz és ez a növényvédelemben való felhasználás szempontjából jelentős körülmény.

A réz-oxinát β' -formája víz jelenlétében – mint már említettük – β -formává alakul át. A réz-oxinát azonban a legtöbb felhasználási területen vizes közegben – különösen koncentrált vagy hígított vizes permetlé alakjában – kerül alkalmazásra. Ennek következménye, hogy a β' -forma nagyon gyorsan β -formává alakulna át.

A réz-oxinát β' -formájának kényelmes felhasználásához olyan készítményekre (pl. folyékony szerekkel alakítható porok vagy vizes szuszpenziók) van szükség, amelyek biztonságosan és problémamentesen tárolhatók és legalább 24 órával felhasználásig

nálásuk előtt aktivitásuk elvesztése nélkül felhígíthatók.

Találmányunk tárgya ennek megfelelően stabilizált készítmény, amely hatóanyagként – adott esetben más hatóanyagok mellett – β' -formában levő réz-oxinátot és a β' -forma hidratálódását megakadályozó hidratációgátló anyagot tartalmaz.

A réz-oxinát β' -formája hidratációjának gátlására az alábbi anyagok alkalmazhatók: krezol-fenoplaszt-típusú és formaldehid-fenoplaszt-típusú alacsony molekulású polikondenzációs termékek; alkil-naftalin-szulfonsavaknak formaldehiddel képezett polikondenzációs termékei és sói; aril-szulfonsavak (pl. benzol-szulfonsav, toluol-szulfonsav, naftalin-szulfonsav) és sói; poli-akrilsavak és homológjaik és sói; lignin szulfonsav és lignin-szulfonátok; a fenti anyagok felületaktív, diszpergáló és stabilizáló tulajdonságokkal rendelkeznek.

A fenti stabilizálószerkezet általában az jellemzi, hogy bizonyos puffer-hatást fejtenek ki és a réz-atommal gyenge kötések kialakítására képes funkcionális csoportokat (különösen $-\text{OH}$ és/vagy $-\text{NH}_2$ és/vagy $-\text{SO}_3\text{H}$ csoportokat) tartalmaznak. Hidratálódásgátló anyagként különösen előnyösen szulfoxint (8-hidroxi-kinolin-5-szulfonsav) és sóit, továbbá halogén-szulfoxinokat (különösen 7-jód-8-hidroxi-kinolin-5-szulfonsavat és sóit) alkalmazhatunk.

Ezenkívül a poli(vinil-alkohol), alkil- és hidroxi-alkil-cellulózok, karboxi-alkil-cellulózok, poli(vinil-pirrolidon), poliakrilamidok, poliszaccharidok (pl. keményítőféleségek, hemicellulózok, gumik), polipeptidek (különösen kazein és kazeinát) és a tejpor kifejezett stabilizáló hatást fejtenek ki és részben a β' -forma hidratálódását is gátolják. A fenti anyagok továbbá fokozzák a felhasználásukkal elkészített permetlévek tapadóképességét.

A stabilizálószerként felhasznált anyagok koncentrációja a szóbanforgó anyag jellegétől és az előállítandó készítmény típusától is függ. A stabilizáló anyagok koncentrációja általában 0,1–20 súly%.

Az alábbiakban megadott százalékos értékek súly%-ban értendők. A találmányunk szerinti készítmény összetételét és típusait példálódzó jelleggel az alábbiakban mutatjuk be.

A föld felett levő növényi részek kezelésére alkalmas, hígított vizes permetlé alakjában felhasználható készítmény

Komponens	Mennyiség, S ^o %
β' -réz-oxinát	50
Nátrium-poli-(naftilmetán)-szulfonát	2
Nátrium-ligninszulfonát	3
Szulfoxin (8-hidroxi-kinolin-5-szulfonsav)	1
Kalcium-karbonát (kréta)	19
Kaolin	25

Vetőmagok kezelésére alkalmas, vizes koncentrált permetlé alakjában felhasználható kombinációs készítmény

Komponens	Mennyiség, S ^o %
β' -réz-oxinát	15
Lindan	25
Antrakionon	25
Nátrium-poli-(naftilmetán)-szulfonát	1
Szulfoxin	0,2
Kaolin	14,8
Kalcium-karbonát (kréta)	10
Poli(vinil-alkohol)	5
Rouge 53-1	4

A föld felett levő növényi részek kezelésére alkalmas, hígított vizes oldat formájában felhasználható készítmény

Komponens	Mennyiség, g
β' -réz-oxinát	400
Nátrium-poli-(naftilmetán)-szulfonát	15
Nátrium-ligninszulfonát	25
Szulfoxin	10
Etilén-glikol	50
Kolloid kovasavgél	25
Habzágató szilikon	2
Poliszaccharid	2
Víz	ad 1 liter

A réz-oxinát viszonylag lágy és könnyen szétdőrszölhető anyag, amely ütással vagy dörzsöléssel az optikai mikroszkópban felismerhető tartomány alatti nagyságú részecskékké alakítható (azaz 10^{-4} és 10^{-5} cm közötti tartomány). Az ilyen aprításhoz az ultramikronizálást lehetővé tevő bármely aprító berendezés felhasználható, különösen sugármikronizáló berendezések (levegő vagy gőz). Az aprításhoz előnyösen vízszintes vagy függőleges tengelyű golyósmalmokat alkalmazhatunk és az aprítandó anyagot 1–80%, előnyösen 20–50% oxinát-koncentrációjú vizes szuszpenzió alakban tápláljuk be. Így pl. 1,5 mm átmérőjű golyókat tartalmazó golyósmalom segítségével gyakorlatilag kolloidoldat készíthető. A stabilitás növeléséhez szükséges és a mikronizálást elősegítő további segédanyagokat célszerűen ennél az aprítási műveletnél adjuk hozzá.

Találmányunk továbbá β' -formában levő, előnyösen 1%-nál kevesebb szennyezést tartalmazó réz-oxinát gombaírtó és antibakteriális szerek hatóanyagként történő felhasználására vonatkozik. E szereket elsősorban növények és vetőmagvak megvédésére alkalmazhatjuk. A találmányunk szerinti szerek továbbá élelmiszerek, bőr, cellulóztartalmú anyagok (pl. papír, fa), színek, enyv, szövetek és szénhidrogének megvédésére is felhasználhatók.

65

Az alábbi példákban a β' -formában levő réz-oxinát előállítását és felhasználását mutatjuk be anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk.

Lindan = γ -hexaklór-ciklohexánt tartalmazó insecticid szer;

„Rouge 53-1” = [(4-hidroxi-1-naftalenil)-azo]-4'-klór-5'-metil-benzolszulfonsav báriumsója.

1. példa

$A \beta (C_9H_6ON)_2 Cu \cdot 2 H_2O$ polimorf forma előállítása

142 g (0,5688 mól) réz-szulfát-pentahidrát és 1200 ml víz oldatához 10 °C-on 30 perc alatt erős keverés közben 232,11 g (0,5688 mól + 0,5%) oxin-szulfát (8-hidroxi-kinolin-szulfát) és 1000 ml víz oldatát adjuk. Az oxin-szulfát-oldat első cseppjének hozzáadása után enyhén zöld szilárd anyag alakjában réz-oxinát jelenik meg és az $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ polimorf formába történő átalakulás mikroszkóp segítségével megfigyelhető.

A reakció nem exoterm. Az elegyet a kiindulási hőmérsékleten tartjuk és az elméleti mennyiség 85%-ának megfelelő mennyiségű ammónium-hidroxidot (170 ml, D 20/4 = 0,924) csepegtetünk hozzá, míg a pH 2,5 és 2,8 közötti értékre áll be (kb. 10 ml). A hőmérsékletet enyhe keverés közben szobahőmérsékletre hagyjuk emelkedni. A kiváló terméket (kb. 20 μ méretű hexagonális lemezek) szűrjük, 350 ml vízzel mossuk, centrifugáljuk, majd levegőn vagy megfelelően beállított áramlóágban szárítjuk. 250 g nedves anyagból 219,12 g (99,4%), alábbi tulajdonságokkal rendelkező száraz terméket kapunk:

$(C_9H_6ON)_2 Cu = 90,45\%$; $H_2O = 9,45\%$;

szennyezések összmenyisége (oxinától eltérő fémek, ammónium-szulfát, oxin, víz): $\leq 0,80\%$; polimorf tisztaság (β') röntgenelhajlás szerint: 100%; röntgenelhajlás fővonalainak helyzete decimális fokokban: (2 θ) = 6,95; 15,75; 16,00.

Az anyalúg és a mosóvíz (3 liter) pH-ját kb. 50 ml ammónium-hidroxiddal 7 és 8 közötti értékre állítjuk be. Az elegyet 12 órán át állni hagyjuk, a túlnyomórészt réz-oxinátból álló csapadékot (kb. 0,450 g) elválasztjuk; ez a csapadék szűrővel nehezen, centrifugálással azonban egyszerűbben elkülöníthető.

2. példa

$(C_9H_6ON)_2 Cu \beta'$ polimorf forma előállítása

A β -formában levő nedves réz-oxinát szárítását két egymásután következő lépésben végezzük el:

(I) Nedves β -oxinát $\rightarrow \beta$ -oxinát + nedvesség;
(II) β -oxinát $\rightarrow \beta'$ -oxinát + 2 H_2O .

Az (I) szárítás – mint már említettük – levegőn különösen jól elvégezhető. Áramlóágas szárítóberendezésben a levegő belépési hőmérsékletét 40 °C-ra állítjuk be, a nedvességet 10 perc alatt teljesen eltávolítjuk és a második lépés szerinti átalakulás sebessége olyan csekély, hogy meg sem figyelhető. Abból a célból, hogy a második lépést megfelelő idő alatt végezhessük el, a szárítást 85 °C-on 10 percen át hajtjuk végre.

Eljárhatunk oly módon is, hogy a β -formában levő száraz réz-oxinátot porítás alatt forró levegőben kezeljük, miközben az oxinátot 1 mp-es nagyságrendbe eső időn át 134–145 °C-os hőmérsékleten tartjuk.

A kapott termék tisztasága általában a következő:

β -forma = nem mutatható ki;

$\beta'' = \leq 1\%$.

A kapott szilárd anyag zöld színű, erősen elektrosztatikus és elektronmikroszkóp alatt száralakú szerkezetet mutat.

A röntgenelhajlási fővonalak helyzete decimális fokokban: (2 θ) = 7,15; 11,95; 13; 14,7.

3. példa

A stabilizálószernek a β' -formában levő réz-oxinát stabilizálására kifejtett hatását az alábbi készítményeken vizsgáljuk:

A-készítmény: β' -formában levő réz-oxinát, amely 1 súly% Szulfoxint tartalmaz (a Szulfoxin szabad 8-hidroxi-kinolin-5-szulfonsav vagy nátriumsója).

B-készítmény: β' -formában levő réz-oxinát, amely 10 súly% nátrium-ligninszulfonátot tartalmaz.

C-készítmény: β' -formában levő réz-oxinát, amely 5 súly% tridecil-alkohol-polietoxi-étert tartalmaz (nem-stabilizált készítmény).

A fenti készítményeket 5 súly% B'-formában levő réz-oxinátot tartalmazó vizes szuszpenziók alakjában alkalmazzuk.

A kapott eredményeket az alábbi táblázatban foglaljuk össze:

Idő	β -formába való százalékos átalakulás szobahőmérsékleten							
	0h15'	1h	2h30'	7h	20h	90h	190h	6 hónap
β -réz-oxinát	4	22	52		92	100		
A-készítmény	0						0	
B-készítmény	0							0
C-készítmény			92					

Idő	β-formába való százalékos átalakulás 60 °C-on			
	0h15'	1h	2h30'	7h
β'-formában levő réz-oxin 50%-os vizes szuszpenziója	0	100		
A-készítmény	0	0		0

A fenti adatokból látható, hogy a hozzáadott stabilizálószer hatására a β'-formában levő réz-oxinát stabilitása vizes oldatban erősen fokozódik, míg a szokásos nedvesítőszer a β-formába való átalakulást jelentős mértékben meggyorsítja.

4-6. példa

Ebben a példában a β'-formában levő réz-oxinátot tartalmazó készítménynek vetőmag-védelemben mutatott hatását igazoljuk.

4. példa

Az alábbi összetételű készítményekkel végezzük el a kísérletet:

D-készítmény

Komponens	Mennyiség, súly%
β'-réz-oxinát	16,60
Tridecil-alkohol- polietoxi-éter	0,75
Kalcium-karbonát (kréta)	29,20
Kaolin	53,45

E-készítmény

Komponens	Mennyiség, súly%
β'-réz-oxinát	15,00
Tridecil-alkohol- polietoxi-éter	0,75
Kalcium-karbonát (kréta)	29,20
Kaolin	50,05

A készítményeket 30 g (C₉H₆NO)₂Cu-réz-oxinát pro mázsa értéknek megfelelő koncentrációban alkalmazzuk. A vetőmagok kezelését közvetlenül a permetlé elkészítése után végezzük el.

A β β' polimorf formák Fusariózis, Septoriózis és gabonaüszög ellen kifejtett hatásának összehasonlítása

Az eredményeket az I. Táblázatban foglaljuk össze.

I. Táblázat Fusariózis, Septoriózis és gabonaüszög elleni hatás vizsgálata

Egészséges növények "a"-a			
Vizsgálat módja	növénycserepekben		szabadföldön
Betegség	Fusariózis ¹	Septoriózis ²	Gabona- üszög ³
Számlálás napja	S + 53	S + 83	Aratás
Készítmény			
D-készítmény	74	25	92,8
E-készítmény	85	68,5	97
Kontroll	48	6	49,3

¹ Fusarium nivale gombával 32%-ban megfertőzött rozs.

² Septoria nodorum gombával 81%-ban megfertőzött Clement búza. ³ Gabonaüszöggel 3%-ban mesterségesen megfertőzött Clement búza.

Az eredmények szerint a β'-formát tartalmazó készítmény hatása erősen felülmúlja a β-formát tartalmazó készítményét.

Az „S” jelölés a kísérlet kezdetétől – a „starttól” – eltelt napok számát jelenti. Így „S + 53” = a kísérlet megkezdése utáni 53. napon.

5. példa

A tesztnél az alábbi készítményeket alkalmazzuk:

G-készítmény

5,55 súly/térfogat % β'-réz-oxinátot tartalmazó vizes készítmény.

H-készítmény

5 súly/térfogat % β'-réz-oxinátot tartalmazó vizes készítmény.

I-készítmény

Komponens	Mennyiség, g
β'-réz-oxinát	5
Nátrium-ligninszulfonát	0,5
Víz	ad 100 ml

A készítményeket 30 g (C₉H₆NO)₂Cu-réz-oxinát pro mázsa értéknek megfelelő koncentrációban alkalmazzuk.

A vetőmagok kezelését közvetlenül a permetlé elkészítése után végezzük el feltéve, hogy mást nem közlünk.

A 4. példa szerinti kísérlettel igazoltuk, hogy a β'-formát tartalmazó készítmény hatásosabb a β-formát tartalmazó készítménynél. Az alábbi kísérlettel a β'-formára kifejtett stabilizáló hatást 24 óra után víz jelenlétében határozzuk meg.

A β és β' formák Fusariózis, Septoriózis és gabonaüszög és Helminthiosporiózis ellen kifejtett hatásának összehasonlítása.
Stabilizáló hatás

5

A kapott eredményeket a II. Táblázatban foglaljuk össze.

II. Táblázat

Fusariózis, Septoriózis, gabonaüszög és Helminthiosporiózis ellen kifejtett hatás vizsgálata

Vizsgálat módja Betegség	Stabilizáló hatás		Egészséges növények %-a	
	növénycserepekben Fusariózis ¹	Septoriózis ²	szabadföldön Gabonaüszög ³	Helminthiosporiózis ⁴
Számlálás időpontja	S + 23	S + 55	Aratás	Képződés
G-készítmény	69,3	14,7	94,9	80,4
H-készítmény	82	81,3	99,6	97,8
H-készítmény 24 óra után	75,3	40	—	—
I-készítmény	80	78,3	98,9	98,8
I-készítmény 24 óra után	82,7	76,7	99,6	99,1
Kezeletlen kontroll	63,3	5,3	80,6	63,6

¹ Fusarium nivale gombával 26%-ban megfertőzött rozs.

² Septoria nodorum gombával 75%-ban megfertőzött Talent búza.

³ Gabonaüszöggel 3%-ban mesterségesen megfertőzött Clement búza.

⁴ Helminthiosporium gramineummal 56%-ban megfertőzött Astrix ősziárpa.

A II. Táblázatból egyértelműen kitűnik, hogy a β' -réz-oxinátot tartalmazó nem stabilizált vizes készítmények 24 óra alatt aktivitásuk nagy részét elvesztik; ezzel szemben a stabilizált készítmények hatásukat gyakorlatilag teljesen megtartják.

K-készítmény

Komponens	Mennyiség, g/l
β' -réz-oxinát	133,3
Lindan	200
Antrakion	200
Tridecil-alkohol-	
-polietoxi-éter	10
Nonil-fenil-polietoxi-éter	15
Rouge 53-1	35
Etilén-glikol	50
Víz	ad 1 liter

6. példa

A 4. példában megadott összetételű D- és E-készítményeket, valamint az alábbi összetételű J-L készítményeket alkalmazzuk.

L-készítmény

J-készítmény

Komponens	Mennyiség, súly%
β' -réz-oxinát	15,00
Nátrium-poli-(naftil-	
-metán)-szulfonát	1,00
Szulfoxin	0,2
Kalcium-karbonát (kréta)	29,2
Kaolin	54,6

Komponens	Mennyiség, g/l
β' -réz-oxinát	120
Lindan	200
Antrakion	200
Rouge 53-1	35
Szulfoxin	10
Nátrium-poli-(naftil-	
-metán)-szulfonát	20
Poli(vinil-alkohol)	50
Etilén-glikol	50
Víz	ad 1 liter

A készítményeket 30 g $(C_9H_6NO)_2Cu$ réz-oxinát pro mázsa értéknek megfelelő koncentrációban alkalmazzuk.

65

A vetőmagvak kezelését közvetlenül a permetlé elkészítése után végezzük el feltéve, hogy mást nem közlünk.

mag-betegségekkel szemben kifejtett értékes és fontos hatékonyságát.

β' -réz-oxinát hatékonyságának vizsgálata adott esetben más hatóanyagokat tartalmazó stabilizálószerke jelenlétében és anélkül.

Az eredményeket a III. Táblázat tartalmazza.

III. Táblázat

Septoriózis elleni hatás vizsgálata Stabilizáló hatás

A vizsgálat módja	Egészséges növények %-a cserépben levő növények
Betegség Készítmény	Septoriózis ¹
Egyszerű egy-D-készítmény	69,8
ható- E-készítmény 24 óra után	65,3
anyag J-készítmény 24 óra után	91,6
készítmények Kezeletlen kontroll	9,8
Két ható- K-készítmény	40,4
anyag L-készítmény 24 óra után	81,2
készítmények Kezeletlen kontroll	9,5

¹ Septoria nodorummal 90%-ban megfertőzött Talent búza.

A III. Táblázat eredményei igazolják a β' polimorf formára kifejtett stabilizáló hatást. Ezt a hatást más hatóanyagok jelenléte nem befolyásolja.

A fenti eredményekből az is kitűnik, hogy a β' -formát tartalmazó készítmények hatása jelentős mértékben jobb a β -formát tartalmazó készítményeknél.

A fenti kísérletek összességükben igazolják a β' -formát tartalmazó készítményeknek a gabonavető-

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás β' -formában levő réz-oxinát előállítására, azzal jellemezve, hogy a) 8-hidroxi-kinolin-szulfátot vizes közegben réz(II)szulfáttal reagáltatunk;

b) a pH-t valamely szervetlen bázis – előnyösen ammónium-hidroxid – hozzáadásával 2 és 3,5 közötti értékre állítjuk be;

c) a képződő csapadékot elválasztjuk és

d) az elválasztott csapadékot 40 °C és 220 °C közötti hőmérsékleten dehidratáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a b) lépésnél a pH-t 2,5 és 2,8 közötti értékre állítjuk be.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a d) lépést 60 °C és 160 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a d) lépést 80 °C és 140 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

5. Stabilizált gombairtó készítmény, azzal jellemezve, hogy fungicid hatóanyagként a készítmény összsúlyára vonatkoztatva 5–50 súly% mennyiségben β' -formában levő réz-oxinátot és a készítmény összsúlyára vonatkoztatva 0,1–20 súly% mennyiségben a réz-oxinát β' -formáját stabilizáló egy vagy több hidratációgátló anyagot – éspedig valamely szulfonsavat, diaril-szulfonsavat, előnyösen lignin-szulfonsavat és/vagy egy 8-hidroxi-kinolin-5-szulfonsavat és/vagy egy 8-hidroxi-kinolin-5-szulfonsavat vagy sóját – és a 100 súly%-hoz szükséges mennyiségben szilárd hordozóanyagot – előnyösen kalcium-karbonátot vagy kaolint – és/vagy folyékony higítószer – előnyösen vizet – tartalmaz.

Ábra nélkül