

(11) Patent numeris: **3638**

Int.Cl.⁵: **A01N 43/36**

(21) Paraiškos numeris: **IP1705**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 29**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 01 25**

(60) SU duomenys: **SU 4202066, 1987 03 03**

(31,32,33) Prioritetas: **865/86, 1986 03 04, CH**

(72) Išradėjas:

Theodor Staub, CH

Heide Dahmen, CH

Robert Nyfeler, CH

Robert J. Williams, CH

(73) Patent savininkas:

CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141, 4002 Basle, CH

(74) Patentinis patikėtinis:

Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

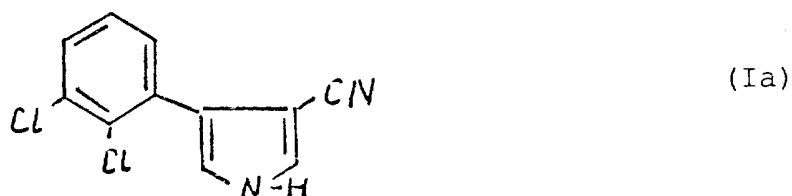
Kultūrinių augalų apsaugos nuo kenksmingo poveikio arba kovos su šiuo poveikiu būdas ir mikrobicidinė priemonė

(57) Referatas:

3-Ciano-4-(2,3-dichlorfenil)-pirolas tinkamas kovai su fitopatogeniniais mikroorganizmais ir savo poveikiu yra žymiai pranašesnis už kitus, pagal struktūrą panašius, preparatus. Junginį galima vartoti individualiai arba kaip priemonę sėkloms beicuoti.

Siūlomas išradimas skirtas cianpirolo darinio panaudojimui kovai su augalų grybeliniais kenkėjais, būtent *Botrytis* spp., šio aktyviojo junginio, kaip fungicido, panaudojimui sėklų beicavimui, o taip pat mikrobicidinei priemonei, konkrečiai beicavimui skirtai priemonei, į kurią įeina šis aktyvusis junginys.

Šio aktyviojo junginio - 3-cian-4-(2,3-dichlorfenil)pirolo - formulė yra Ia:



Pateikiant paraišką patentams VFR Nr.2 29 27 480 (arba Didžiosios Britanijos Nr. 2 024 824), šis junginys, greta kitų 3-cian-4-fenilpirolo darinių, yra minimas kaip tarpinis junginys N-acetilintam pirolui - fungicidui - gauti. Teigiama, kad acetilinti preparatai yra puikūs fungicidai augalams, tuo tarpu neacetilintų tarpinių produktų fungicidinės savybės yra išreikštos žymiai silpniau. Taip buvo charakterizuojama dauguma patente minimų junginių, tačiau nebuvo žinoma, kad junginio Ia savybės visiškai neatitinka šio teiginio.

Nustatyta, kad aktyvusis junginys (formulė Ia), kuris sudaro šio išradimo pagrindą, rodo anksčiau nenumatytą didelį fungicidinį aktyvumą ypač prieš *Botrytis* spp, o taip pat beicuoja sėklas. Aktyvioji medžiaga Ia be išimčių yra žymiai pranašesnė už pateiktoje paraiškoje VFR Nr. 29 27 480 išvardytus 3-ciano-4-fenilpirolo darinių tarpinius produktus. Be to, išradime pateikto aktyvaus junginio Ia fungicidinių savybių pritaikymas yra ekonomiškai naudingesnis ir žymiai pigesnis, nes

šis junginys yra ne galutinės, o tarpinės kitų acetilintų darinių sintezės stadijos produktas.

5 Išradime siūlomo aktyviojo junginio Ia pritaikymas labiausiai nukreiptas prieš grybelius Botrytis spp, kurie priklauso fitopatogeninių Fungi imperfekti klasei. Šie grybeliai yra įvairių augalų, vaisių ir daržovių, pavyzdžiui, pupų, obuolių, vynuogėnuojų, agurkų, salotų, svogūnų ir žemuogių kenkėjai. Be to, tokiu pat 10 būdu galima sėkmingai kovoti ir su kitais grybeliniais kenkėjais, pavyzdžiui Pyricularia ir Cercospora.

Kita šio aktyvaus junginio formulės Ia pritaikymo kryptis - tai grūdinių kultūrų sėklų beicavimas. Čia 15 greta kviečių, rugių, avižų, ryžių, kukurūzų, sorų ir kitų grūdinių kultūrų gali būti dar ir medvilnė, cukriniai runkeliai, soja ir kiti įvairūs ankštiniai augalai. Be to, be anksčiau išvardytų Fungi imperfekti sėkmingai pažeidžiami ir kitų klasių fitopatogeninių 20 grybelių organizmai kaip tai Ascomycetes, pavyzdžiui Erysiphe, Sclerotinia, Fusarium, Monilinia, Helminthosporium; Basidiomycetes, pavyzdžiui, Puccinia, Tilletia, Rhizoetonia; Omycetes, pavyzdžiui, Phytophthora, Plasmopora, Pythium. Ypatingai pažymėtinas 25 veikimas prieš ligų sukėlėją ryžių kultūrose Rhizoetonia solani (=sheath blight).

Siūlomam išradimui taip pat priklauso beicuojančios medžiagos, kurių sudėtyje yra aktyviojo komponento 3- 30 ciano-4-(2,3-dichlorfenil)-pirolo.

Išradimo pritaikymui aktyvioji medžiaga formulės Ia vartojama betarpiškai arba pagamintuose agrocheminiuose preparatuose kartu su nešėju bei su pagalbinėmis 35 medžiagomis. Apdorojant augalo arba substrato paviršių aktyvius preparatus galima vartoti tuo pačiu metu arba nuosekliai su kitomis aktyviomis medžiagomis. Šios

- aktyviosios medžiagos gali būti trąšos, papildomi mikroelementai arba kiti preparatai, turintys įtakos augalų augimui. Tačiau tai gali būti ir selektyviniai herbicidai, insekticidai, fungicidai, baktericidai, ne-
5 ticidai, moliuskicidai arba kelių šių preparatų mišiniai duotajam atvejui pagaminti su tam tikrais nešėjais, paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis ir kitais būtinais priedais.
- 10 Tinkami nešėjai ir priedai gali būti kieti arba skysti ir atitikti pagamintų preparatų tam tikriems technologijos tikslams, pavyzdžiui, gamtinėms arba regeneruotoms mineralinėms medžiagoms, tirpikliams, dispergatoriams, drėkinančioms medžiagoms, apretūroms, tirš-
15 tinančioms medžiagom, klijam arba trąšoms. Vienas iš patogiausių aktyviosios medžiagos formulės Ia arba agrocheminio preparato vartojimo būdų - tai užpurškimas ant augalo lapų. Užpurškimų kiekis ir suvartojimo normos parenkamos priklausomai nuo grybelių rūšies. Tačiau
20 aktyvioji medžiaga į augalą gali patekti ir nuo žemės paviršiaus per šaknį (sisteminis poveikis) tokiu būdu, kai augalo augimo vieta permirkoma pagamintu skystu preparatu, arba preparatai kietu pavidalu, pavyzdžiui, granulių forma, įnešami į dirvą. Be to, ypatingais
25 atvejais, galimi ir kiti preparatų vartojimo būdai, pavyzdžiui, tikslinis apdorojimas augalo stiebo arba šakniagumbio.
- Beicuojant sėklas - jos mirkomos arba apipurškiamos
30 pagamintu skystu aktyviosios medžiagos formulės Ia preparatu, arba padengiamos kieto preparato sluoksniu. Galima parinkti ir cheminius beicavimo būdus, pavyzdžiui, į paruoštą preparato tirpalą trumpam įmerkiant sėklas, sudrėkinant sėklas, panaudojant trumpalaikį,
35 šlapia, drėgną, sausą, o taip pat pertektinį beicavimus.

Ruošiant vartojimui 3-ciano-4-(2,3-dichlorfenil)-pirolo preparatą aktyvioji medžiaga vartojama kartu su preparatų gamybos procese panaudojamomis pagalbinėmis medžiagomis. Tam tikslui preparatas atitinkamai apdo-
5 rojamas ir paverčiamas, pavyzdžiui, emulsiniais koncentratais, pastomis, kurias galima tiesiogiai tepti, purškimui arba praskiedimui vartojamais tirpalais, praskiestomis emulsijomis, drėkstančiais milteliais, tirpstančiais milteliais, granulėmis. Taip pat jis gali
10 būti kapsuliuojamas polimerinių medžiagų kapsulėse. Vartojimo būdas, pavyzdžiui, purškimas, išbarstymas, iššlakstymas, užtepimas arba laistymas, parenkamas priklausomai nuo preparato vartojimo tikslo ir nurodytų santykių. Palankios vartojimo normos, kaip taisyklė,
15 sudaro 50 g - 5 kg aktyviosios medžiagos hektarui; 100 g - 2 kg aktyviosios medžiagos hektarui ir, atskirais atvejais, 200 g - 600 g aktyviosios medžiagos hektarui.

Pagaminti preparatai, kurių sudėtyje yra aktyvioji
20 medžiaga formulės Ia, bei kieti ir skysti priedai, gaminami žinomais būdais, pavyzdžiui, gerai sumaišant medžiagas arba aktyviają medžiagą susmulkinant kartu su priedais, pavyzdžiui, tirpikliais, kietais nešėjais, o atskirais atvejais - su paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis (tenzidais).
25

Tirpikliais gali būti vartojami C_8 - C_{12} frakcijų aro-
matiniai angliavandeniliai, pavyzdžiui, ksilolų miš-
niai arba pakeisti naftalinai; ftalio rūgšties este-
30 riaai, tokie kaip dibutilftalatas arba dioktilftalatas; alifatiniai angliavandeniliai, tokie kaip cikloheksanas arba parafinai; alkoholiai ir glikoliai bei jų eteriai ir esteriai, tokie kaip etanolis, etilenglikolis, etilenglikolio monometilo- arba etilenglikolio etilo
35 eteriai; ketonai, tokie kaip cikloheksanonas; stipriai poliški tirpikliai, tokie kaip N-metil-2-pirolidonas, dimetilsulfoksidas arba dimetilformamidas, o taip pat

įvairūs epoksiduoti aliejai, pavyzdžiui, epoksiduotas kokoso aliejus, saulėgrąžų aliejus, sojos aliejus. Tirpikliu gali būti vartojamas ir vanduo.

5 Vartojant disperguojančius miltelius arba apdulkinančias medžiagas kieti nešėjai, kaip taisyklė, yra gamtiniai kalkiniai milteliai - kalcitas, talkas, kaolinas, montmorilonitas arba atapulgitas. Fizikinių savybių pagerinimui galima taip pat pridėti aukšto
10 dispersiškumo silicio rūgštį arba aukšto dispersiškumo sugeriančius polimerizatus. Suskaldytiems adsorbciniams granuliuotiems nešėjams tinka koringos medžiagos, pavyzdžiui, pemza, plytų nuolaužos, sepiolitas arba bentonitas. Neadsorbcinės medžiagos - nešėjai tai,
15 pavyzdžiui, kalcitas arba smėlis. Be to, galima naudoti didelį kiekį preliminariai granuliuotų neorganinės ir organinės kilmės medžiagų, pavyzdžiui, dolomito arba susmulkintų augalinių likučių - kamščių bei medienos miltų.

20 Ypač veiklūs priedai, kurie sumažina vartojimo išlaidų normas - tai gamtiniai fosfolipidai kefalinais ir lecitinais. Taip, pavyzdžiui, prekyboje vartojami mišiniai - tai fosfatidilcholino mišiniai, o vartojami sintetiniai
25 fosfolipidai - tai dioktanoilfosfatidilcholino ir dipalmititoilfosfatidilcholino.

Priklausomai nuo aktyviosios medžiagos formulės Ia, kuri turi būti perdirbta į vartojamą preparatą, pri-
30 taikymo srities preparato gamyboje naudojamos paviršiaus aktyviosios medžiagos gali būti katijono arba anijonoaktyviosios, turinčios geras emulguojančias, disperguojančias ir drėkinančias savybes. Kaip tenzidai taip pat vartojami paviršiaus aktyviųjų medžiagų mi-
35 šiniai.

Preparatams tinkančios anijoninės paviršiaus aktyviosios medžiagos gali būti vandenyje tirpūs muilai ir vandenyje tirpios sintetinės paviršiaus aktyviosios medžiagos.

5

Vartojami muilai - tai riebiųjų rūgščių ($C_{10}-C_{21}$) šarminių ir žemės šarminių metalų, arba atskirais atvejais, pakeisto amonio druskos, pavyzdžiui, sviesto arba stearino rūgščių bei gamtinių riebiųjų rūgščių mišinių natrio arba kalio druskos, kurios gali būti gaunamos, pavyzdžiui, iš kokoso arba gulsčiojo gluosnio aliejų. Be to, dar gali būti vartojamos riebiųjų rūgščių druskos, pavyzdžiui, metillaurino rūgšties druska.

10

15

Šiuo metu plačiai vartojami taip vadinamieji sintetiniai tenzidai - riebiųjų rūgščių sulfonatai arba sulfatai, benzimidazolo sulfoninti dariniai, arba alkil-sulfonatai.

20

Riebiųjų rūgščių sulfonatai arba sulfatai, kaip taisyklė, tai šarminių arba žemės šarminių metalų, o atitinkamais atvejais, pakeisto amonio druskos, turinčios 8-22 anglies atomų alkilo radikalus. Be to, į alkilo radikalo sudėtį įeina ir alkilinė acilo likučio dalis, pavyzdžiui, ligninsulforūgšties, dodecilsieros rūgšties esterio, arba iš gamtinių riebiųjų rūgščių išskirtų riebiųjų alkoholių sulfatų mišinio Na- arba Ca- druskos. Čia taip pat priklauso sieros rūgšties esterų druskos ir riebiųjų alkoholių bei etileno

25

30

oksido prie sulforūgščių prisijungimo reakcijų produktai. Sulfoninti benzimidazolo dariniai dažniausiai turi dvi sulfogrupes ir riebiosios rūgšties likutį su 8-22 anglies atomais. Vartojami alkilarilsulfonatai - tai, pavyzdžiui, natrio, kalcio arba trietilamonio dodecilbenzolsulforūgšties druskos, didutilnaftalinsulforūgštys arba naftalinsulforūgšties ir formaldehido kondensacijos produktas.

35

Be to, tenka pažymėti atitinkamus fosfatus, kaip adukto p-nonilfenol-(4-14-etilenoksido) fosforo rūgšties esterio druskos.

- 5 Nejonogeninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų tarpe pirmoje eilėje tenka pažymėti alifatinių arba cikloalifatinių alkoholių poliglikolinius darinius, sočiųjų bei nesočiųjų riebiųjų rūgščių ir alkilfenolių darinius, kurių sudėtyje yra 3-30 glikolio eterinių grupių, 8-10 20 anglies atomų (alifatinio) angliavandenilio likutyje ir 6-7 anglies atomai alkilfenolio alkilo likutyje.

- Kitos vartojimui tinkamos nejonogeninės paviršiaus aktyviosios medžiagos - tai vandenyje tirpstančios medžiagos, kurių sudėtyje yra 20-250 etilenglikolio eterio grupių ir 10-100 propilenglikolio eterio (polietilenoksiolo ir propilenglikolio prisijungimo produkto) grupių, etilendiaminopropilenglikolio ir alkilpolipropilenglikolio su 1-10 anglies atomų alkilo grandinėje. Išvardytuose junginiuose paprastai 1 vienetui propilenglikolio atitinka iki 5 vienetų etilenglikolio. Nejonogeninėms paviršiaus aktyviosioms medžiagoms priklauso ir nonilfenolpolietoksietanoliai, ricinos aliejaus poliglikolio esteris, polipropileno ir polietilenoksido aduktas, tributilfenoksipolietilenetanolis, 25 polietilenglikolis ir oksilfenoksipolietoksietanolis.

- Be to, vartojimui tinka riebiųjų rūgščių polioksietilensorbitano esteriai, pavyzdžiui, polioksietilensorbitano trioletatas. 30

- Katijoninių paviršiaus aktyviosios medžiagos - tai pirmiausia ketvirtinės amonio druskos, kurių N-pakaitų alkilų likučiuose yra 8-22 anglies atomai. Atitinkamais atvejais kitais pakaitais gali būti alkilo, benzilo arba žemesnės eilės hidroksialkilo halogeninti likučiai. Druskos paprastai vartojamos halogenidų, metil-
- 35

sulfatų arba etilsulfatų pavidalu, pavyzdžiui, stearyltrimetilamonio chloridas, arba benzil-di-(2-chlor-etil)-etilamonio bromidas.

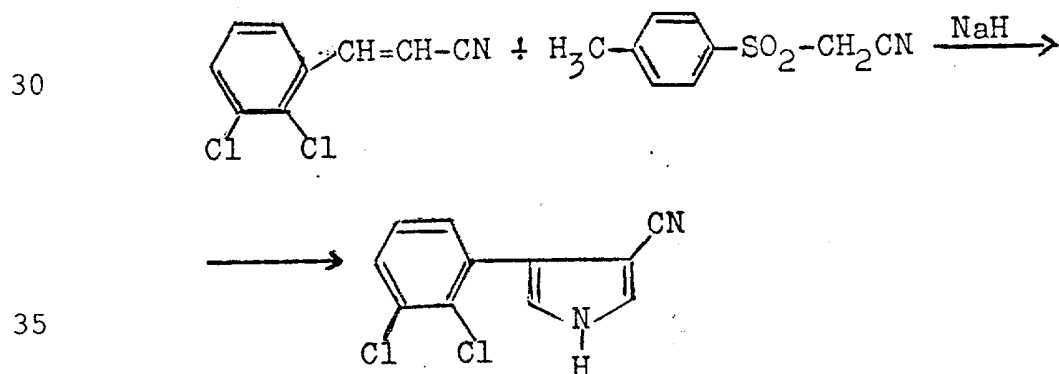
- 5 Kitos pagamintų preparatų gamyboje vartojamos paviršiaus aktyviosios medžiagos aprašytos specialistams žinomose publikacijose.

10 Agrocheminiuose pagamintuose preparatuose, kaip taisyklė, yra 0,1-99 %, atskirais atvejais 0,1-95 % aktyviosios medžiagos formulės Ia, 99,9-1 %, atskirais atvejais 99,8-5 % kietų arba skystų priedų ir 0-25 %, o atskirais atvejais 0,1-25 % paviršiaus aktyviosios medžiagos.

- 15 Tuo tarpu, kai prekybiniai preparatai yra dažniausiai labai koncentruoti, galutiniam naudojimui, kaip taisyklė, jie turi būti praskiedžiami.

20 Specialiam efektui gauti į vartojamus preparatus pridedami ir kiti priedai. Tai stabilizatoriai, antiputojančios medžiagos, klampumo reguliatoriai, apretūra, rišančios medžiagos, o taip pat trąšos ir kitos aktyviosios medžiagos.

- 25 3-Ciano-4-(2,3-dichlorfenil)-pirolą galima gauti pagal specialioje literatūroje aprašytą metodiką, pavyzdžiui, Tetrahedron Letters (1972), 5337 pagal reakcijos lygtį:



lyd. t. 153°C.

Paruoštų aktyviosios medžiagos formulės Ia preparatų pavyzdžiai (%-svorio procentais).

5

Pavyzdys 1.

Drėkstančioji medžiaga	a	b	c
Aktyvioji medžiaga	25 %	50 %	75 %
Na-ligninsulfonatas	5 %	5 %	-
Na-laurilsulfonatas	3 %	-	5 %
Na-diizobutilnaftalinsulfonatas	-	6 %	10 %
Oktilfenolpolietilenglikolio eteris (7-8 mol etilenoksiolo)	-	2 %	-
Aukšto dispersiškumo silicio rūgštis	5 %	10 %	10 %
Kaolinas	62 %	27 %	-

Pavyzdys 2. Emulsinis koncentratas.

10

Aktyvioji medžiaga 10 %, oktilfenolpolietilenglikolio eteris (4-5 mol etileno oksido) 3 %, Ca-dodecilbensizolsulfonatas 3 %, ricinų aliejaus poliglikolio eteris (35 mol etileno oksido) 4 %, cikloheksanonas 30 %, ksilolų mišinys 50 %.

15

Iš šio gauto koncentrato, skiedžiant jį vandeniu, pagaminamos bet kokios reikalingos koncentracijos emulsijos, kuriomis gali būti beicuojamos įvairių rūšių sėklos.

20

Pavyzdys 3.

Milteliai apdulkinimui	a	b
Aktyvioji medžiaga	5 %	8 %

Talkas	95 %	-
Kaolinas	-	92 %

5 Apdulkinimui vartojami milteliai paruošiami aktyviaja medžiaga sumaišant su nešėju ir gerai mišinį susmulkinant malūnėliu. Tokie apdulkinimui skirti milteliai tinka sausam grūdinių kultūrų beicavimui.

Pavyzdys 4. Ekstrūzinis granuliatas.

10 Aktyvioji medžiaga 10 %, Na-ligninsulfonatas 2 %, karboksimetilceliuliozė 1 %, kaolinas 87 %.

15 Aktyvioji medžiaga sumaišoma su priedais, susmulkinama ir suvilgoma vandenių. Mišinys ekstrahuojamas ir po to išdžiovinamas oro srovėje.

Pavyzdys 5. Granuliatas apvalkale.

20 Aktyvioji medžiaga 3 %, polietilenglikolis (mol. sv. 200) 3 %, kaolinas 94 %.

25 Polietilenglikoliu sudrėkintas kaolinas lygiu sluoksniu padengiamas gerai susmulkinta aktyviaja medžiaga. Tokiu būdu gaunamas nedulkantis granuliatas apvalkale. Po tam tikro laiko į tą patį maišytuvą dozuojamos grūdinių kultūrų sėklos ir tokiu būdu gaunami padengti apvalkalu grūdai (sėklos).

Pavyzdys 6. Suspensinis koncentratas.

30 Aktyvioji medžiaga 40 %, etilenglikolis 10 %, nonilfenolpolietilenglikolio eteris (15 mol etilenoksido) 6 %, Na-ligninsulfonatas, karboksimetilceliuliozė 1 %, 37 % formaldehido vandeninis tirpalas 0,2 %, 75 % vandeninės emulsijos pavidalu silikoninė alyva 0,8 %, vanduo 32 %.

Labai gerai susmulkinta aktyvioji medžiaga sumaišoma su priedais. Tokiu būdu pagaminamas suspensinis koncentratas, iš kurio, skiedžiant jį vandeniu, gali būti gaunamos bet kokios koncentracijos suspensijos. Jos gali būti vartojamos augalų lapų apipurškimui ir sėklų beicavimui (beicavimas panardinimu, beicavimas iššlakstymu).

Beicavimas drėkinimu.

10

80 g sausų grūdų, pavyzdžiui, kukurūzų, uždarytuose plastikiniuose induose gerai sumaišomi su 3-ciano-4-(2,3-dichlorfenil)-pirolu. Pagaminta vandeninė suspensija, emulsija arba tirpalas užnešami ant sėklų tokiu būdu, kad aktyviosios medžiagos koncentracija siektų 0,06-0,001 %, sausų kukurūzų svoriui.

15

Biologiniai pavyzdžiai.

20 **Pavyzdys 1.** Poveikis prieš Botrytis cinerea paveikus obuolių paviršių.

Ant dirbtinai pažeistų obuolių paviršiaus vietų lašinamas purškimui skirtas buljonas (0,006 % aktyviosios medžiagos), pagamintas iš drėkstančių aktyviosios medžiagos miltelių. Taip apdoroti vaisiai po to užkrečiami Botrytis cinerea sporų suspensija ir savaite išlaikomi drėgname ore temperatūroje apie 20°C.

30 Vertinant gautąjį efektą paskaičiuojamos papuvusių pažeistų vaisių vietos ir pagal tai vertinamas analizuojamos fungicidinės medžiagos efektyvumas. Palyginus su preparatu neapdorotais kontroliniais vaisiais (100 % pakenkimo) formulės Ia junginys apsaugo nuo pažeidimo grybeliais apdorotus vaisius beveik pilnumoje (mažiau 5 % pažeidimo).

35

Pavyzdys 2. Ryžių apsaugojimas nuo Pyricularia oryzae.

Ryžių augalai, po dviejų savaitių dygimo apipurškiami (0,02 aktyviosios medžiagos) buljonu, pagamintu iš drėkstančios aktyviosios medžiagos miltelių. Apipurkšti 5 tirpalu augalai po 48 valandų buvo apkrečiami grybelių sporų suspensija. Po 5 inkubacijos dienų, esant sąlyginiam 95-100 % oro drėgnumui ir 24°C, buvo vertinamas ryžių pažeidimas grybeliais. Formulės Ia junginių poveikis aiškiai rodo žymiai sulėtintą pažeidimą Pyricularia grybeliais. Pažeidžiama mažiau 10 % ryžių 10 augalų.

Pavyzdys 3. Žemės riešutų augalų apsaugojimas nuo Cercospora arachidicola. 15

a) Liekamasis apsaugomasis poveikis

Žemės riešutų 10-15 cm aukščio augalai apipurškiami 20 (0,02 % aktyviosios medžiagos) tirpalu, pagamintu iš drėkstančios aktyviosios medžiagos miltelių ir po 48 valandų apkrečiami grybelių sporų suspensija. Po to apkrėsti augalai laikomi 78 valandas 21°C temperatūroje, esant didelei oro drėgmei, ir patalpinami į šiltnamį, kol nepastebima ant lapų tam tikrų dėmių. Po 25 12 dienų, pagal atsiradusių ant lapų dėmių kiekį ir jų dydį sprendžiama apie mėginio fungicidinį veikimą.

b) Sisteminis poveikis

30

Žemės riešutų 10-15 cm aukščio augalų dirva buvo išmirkoma iš drėkstančios aktyviosios medžiagos miltelių purškimui pagamintu buljonu (skaičiuojant 0,006 % aktyviosios medžiagos žemės tūriui). Po 48 valandų tirpalu apdoroti augalai buvo apkrečiami grybelių sporų suspensija ir apie 72 valandas inkubuojami didelėje oro drėgmėje ir 21°C temperatūroje. Po to augalai patal-

 35

pinami į šiltnamį ir po 11 dienų buvo vertinamas augalų pažeidimas grybeliais.

- 5 Palyginus su neapdorotais, pagal apkrėstus kontrolinius augalus (dėmių skaičius ir dydis = 100 %), aktyviuoju junginiu formulės Ia apdoroti žemės riešutų augalai parodė mažiau 10 % pažeidimo Cereospora grybeliais.

Pavyzdys 4. Poveikis prieš Helminthosporium graminus

10

- Kviečių grūdai apkrečiami grybelių sporų suspensija ir vėl išdžiovinami. Apkrėsti grūdai beicuojami pagaminta iš drėkstančiųjų miltelių (600 m. d. aktyviosios medžiagos sėklų svoriui) tiriamosios medžiagos suspensija. Po 2 dienų grūdai perkeliami į tinkamas agaro lėkšteles ir po 4 paskesniųjų dienų vertinamas grybelių kolonijų išsivystymas aplink grūdus. Pagal grybelių kolonijų kiekį ir dydį vertinamas tiriamosios medžiagos poveikis. Junginys formulės Ia gerai apsaugo nuo pa-
- 15
- 20 žeidimo grybeliais (0-10 %).

Pavyzdys 5. Poveikis prieš Fusarium nivale

- Kviečių grūdai apkrečiami grybelių sporų suspensija ir vėl išdžiovinami. Apkrėsti grūdai beicuojami pagaminta iš drėkstančiųjų miltelių (600 m.d. m.d. = ml.d. aktyviosios medžiagos sėklų svoriui) tiriamosios medžiagos suspensija. Po 2 dienų grūdai perkeliami į tinkamas agaro lėkšteles ir po 4 paskesniųjų dienų
- 25
- 30 vertinamas grybelių kolonijų išsivystymas aplink grūdus. Pagal grybelių kolonijų kiekį ir dydį vertinamas tiriamosios medžiagos poveikis.

- Grūdų, apdorotų drėkstančiais milteliais, kurių sudėtyje yra aktyvioji medžiaga - junginys formulės Ia -, grybelių kolonijų vystymasis buvo beveik visai nuslopintas
- 35 (0-5 %).

Pavyzdys 6. Poveikis prieš Tilletia tritici

Miežių grūdai apkrečiami grybų sporų suspensija ir išdžiovinami. Apkrėsti grūdai beicuojami pagaminta iš drėkstančiųjų miltelių (600 m. d. aktyviosios medžiagos sėklų svoriui) tiriamosios medžiagos suspensija. Po 2 dienų grūdai išdėliojami agarų lėkštutėse ir po 4 dienų įvertinamas grybelių kolonijų išsivystymas aplink grūdus. Pagal grybelių kolonijų kiekį ir dydį buvo vertinamos tiriamosios medžiagos. Junginys formulės Ia pakankamai gerai (0-10 %) apsaugo grūdus nuo pakenkimo grybeliais.

Pavyzdys 7. Poveikis prieš Botrytis cinerea, Fusarium nivale, Helminthosporium teres, Monilinia fructicola agarų pasėlyje.

Aktyvioji medžiaga kruopščiai įvedama į sterilias, skystas, iki 50°C atšaldytas maistingas agarų terpes ir patalpinama į Petri lėkšteles. Koncentracijos priklauso nuo medžiagos kiekio (m. d.) maistingoje terpėje. Po to, kai maistinga terpė sustingsta, į Petri lėkštučių vidurį iškiepija apie 6 mm diametro agarų mėginį su išaugintais grybeliais. Šiuos agarų mėginius štampuoja kamščiatraukiais iš Petri lėkštelių su analizuojamųjų grybelių kultūra ir išorine puse į apačią uždeda ant apdorotos agarų plokštelės.

Iškiepytos lėkštutės inkubuojamos patamsyje 20-24°C.

30

Kai tiksliai paralelinėse kontrolinėse lėkštelėse (be aktyviosios medžiagos) išsivystęs grybelis padengia tris ketvirčius agarų paviršiaus, atžymimas micelės augimas apdorotose lėkštelėse ir kontroliuojamas jų prieaugis dienos bėgyje. Duomenys pažymimi pusiaulogaritminiame milimetriniame popieriuje. Šiame grafike apskaičiuojama

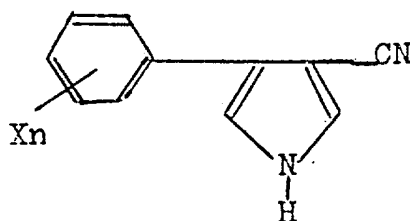
35

EC₅₀ reikšmė, t.y. atžymimos aktyviosios medžiagos tos reikšmės, kuriose grybelių augimo greitis sustabdomas 50 %.

Visų minimų pateiktoje paraiškoje Nr. VFR 29 27 480
 5 (arba Didžiosios Britanijos patentas Nr. 2 024 824 arba JAV patentas Nr. 4 229 465) 3-ciano-4-fenilpirolo darinių poveikis buvo ištirtas prieš visus aukščiau išvardytus grybelius. Aktyviųjų medžiagų koncentracija maistingoje terpėje siekia 100 m. d., 10 m. d., 1m. d.,
 10 0,1 m. d. ir 0,01 m. d. (100 m. d. = 0,01 % aktyviosios medžiagos).

Šių junginių (formulės sunumeruotos atitinkamai pagal literatūrinius duomenis) lyginant su įvairiais gry-
 15 beliais, buvo gautos EC reikšmės

20



25

Nr	Xn	lyd. t. 0°C.
8	H	129-131
9	2-Cl	137-129
10	3-Cl	147
11 (=Ia)	2,3-Cl ₂	153
12	2-CF ₃	105-107
13	2-Br	145
14	2-CH ₃	115-118

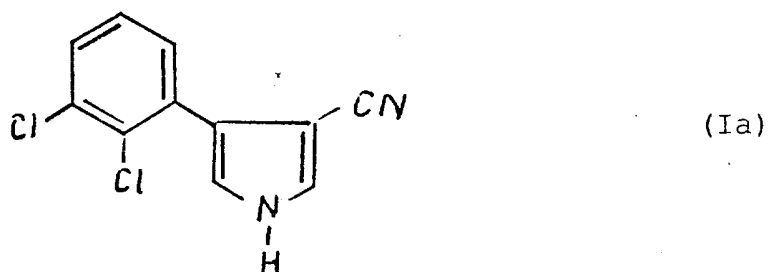
Aktyviosios medžiagos EC reikšmės m. d.

Grybelis	Junginys Nr						
	8	9	10	11	12	13	14
<u>P. cinerea</u>	10,0	1,1	0,5	0,7	1,0	1,0	3,4
<u>F. nivale</u>	15,0	0,0	1,0	0,36	0,8	0,85	3,0
<u>H. teres</u>	15,0	4,5	1,8	0,75	3,0	2,3	9,0
<u>M. frycticola</u>	3,0	1,0	1,7	0,6	0,8	1,4	

- 5 Pasirodo, kad tarp visų literatūroje anksčiau žinomų 3-ciano-4-fenilpirolo darinių tikrai vienintelis junginys, būtent Nr. 11, t.y. pateikto išradimo junginys Ia, rodo slopinamą efektą, esant aktyviajai medžiagai neįprastai mažosiose koncentracijose. Tokiam pačiam rezultatui gauti visų kitų junginių suvartojimo normos
- 10 turi būti žymiai didesnės.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kultūrinių augalų apsaugos nuo kenksmingo fitopatogeninių mikroorganizmų sukeliama poveikio arba kovos su kenksmingais fitopatogeniniais mikroorganizmais būdas, panaudojant fungicidus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tokiu fungicidu yra 3-cian-4-(2,3-dichlorfenil)pirolas, kurio formulė Ia:



kuriuo vienu arba kartu su nešėju ir/arba kitomis pagalbinėmis medžiagomis apdoroja augalo dalį, visą augalą arba augalų augimo dirvą, panaudojant 0,05-5 kg/ha veikliosios medžiagos kiekį.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad mikroorganizmai yra grybeliai.

3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad grybeliai yra Fungi imperfecti grupės.

4. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad grybeliai yra Botrytis Spp grupės.

5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apdoroja lapus.

6. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apdorojimas yra beicavimas.

7. Mikrobicidinė priemonė, skirta kultūrinių augalų apsaugojimui nuo fitopatogeninių mikroorganizmų sukeltų pakenkimų arba kovai su fitopatogeniniais mikroorganizmais, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje kaip
5 aktyvusis komponentas yra 3-cian-4-(2,3-dichlorfenil)pirolas.

8. Mikrobicidinė priemonė sėklų bei sėklinio fondo beicavimui nuo fitopatogeninių mikroorganizmų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra aktyviojo
10 komponento 3-cian-4-(2,3-dichlorfenil)pirolo.

9. Priemonė pagal 8 ir 9 punktus, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra 0,1-99% aktyviosios medžiagos,
15 99,9-1% kieto arba skysto priedo ir 0-25% paviršiaus aktyviosios medžiagos.