



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41380 (13) C2

(51) 7 C07D251/12, A01N43/70

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) БІОЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ І СПОСІБ ЗАПОБІГАННЯ ГРИБКОВОМУ АБО ВОДОРОСТЕВОМУ УРАЖЕННЮ МАТЕРІАЛІВ

(21) 96051775

(22) 05.05.1996

(24) 17.09.2001

(31) 08/436,554

(32) 08.05.1995

(33) US

(46) 17.09.2001, Бюл. № 8, 2001 р.

(72) Коосісто Єва-Ліза, FI, Хансен Курт, DK

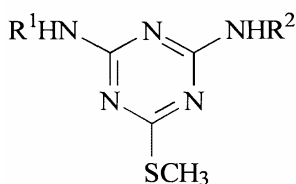
(73) ТРОЙ ТЕКНОЛОДЖІ КОРПОРЕЙШН, US

(56) Патент US № 5374631

(57) 1. Біоцидная композиция, включающая соединение s-триазина, **отличающаяся** тем, что она содержит смесь галопропинилового соединения и серосодержащего s-триазина.

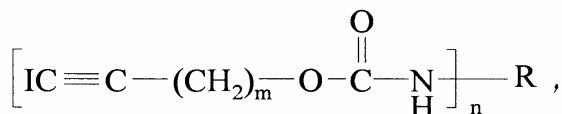
2. Біоцидная композиция по п. 1, **отличающаяся** тем, что галопропиниловое соединение является производной йодпропагила, выбранной из числа йодпропагилевого сложного эфира, йодпропагилевого простого эфира, йодпропагилевого ацетата, йодпропагилкарбамата или йодпропагилкарбоната.

3. Біоцидная композиция по п. 2, **отличающаяся** тем, что серосодержащий s-триазин имеет формулу:



где R^1 и R^2 независимо выбраны из числа от C_2 до C_6 алкильных групп и из числа от C_3 до C_6 циклоалкильных групп.

4. Біоцидная композиция по п. 3, **отличающаяся** тем, что галопропиниловое соединение является йодпропагилкарбаматом формулы:



где:

R выбран из группы, состоящей из водорода, замещенных и незамещенных алкила, арила, алки-

ларила и алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и циклоалкильной и циклоалкильной групп из от 3 до 10 атомов углерода, и где m и n - целые числа от 1 до 3.

5. Біоцидная композиция по п. 4, **отличающаяся** тем, что йодпропагилкарбамат является 3-йод-2-пропинилбутилкарбаматом и серосодержащий s-триазин выбран из 2-метилтио-4-терт-бутиламино-6-цикпропиламино-s-триазина и N^2 -трет-бутил- N^4 -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин.

6. Біоцидная композиция по п. 5, **отличающаяся** тем, что смесь содержит соединение галопропинила и серосодержащий s-триазин в пропорции от приблизительно 1 часть соединения галопропинила к 25 частям серосодержащего s-триазина до приблизительно 25 частей соединения галопропинила к 1 части серосодержащего s-триазина.

7. Біоцидная композиция по любому из пп. 1-6, **отличающаяся** тем, что дополнительно содержит жидкий носитель и/или растворитель.

8. Біоцидная композиция по любому из пп. 1-7, **отличающаяся** тем, что содержит от приблизительно 0,004% до 2,0% смеси соединения галопропинила и серосодержащего s-триазина.

9. Способ получения бицидной композиции, включающий смешивание активных веществ, **отличающийся** тем, что активные вещества галопропиниловое соединение и серосодержащий s-триазин смешивают в жидком носителе и/или растворителе.

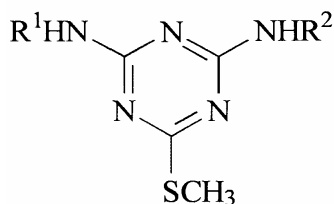
10. Способ по п. 9, **отличающийся** тем, что полученную смесь растворяют в растворителе.

11. Способ предохранения материалов от грибкового или водорослевого поражения, включающий обработку материалов бицидной композицией, **отличающийся** тем, что материалы обрабатывают эффективным количеством бицидной композиции, содержащей смесь галопропинилового соединения и серосодержащего s-триазина.

12. Способ по п. 11, **отличающийся** тем, что галопропиниловое соединение является производной йодпропагила, выбранной из числа йодпропагилевого сложного эфира, йодпропагилевого простого эфира, йодпропагилевого ацетата, йодпропагилкарбамата или йодпропагилкарбоната.

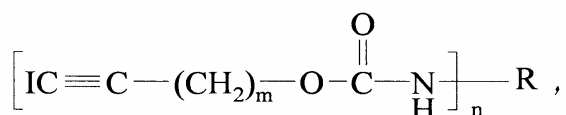
13. Способ по п. 12, **отличающийся** тем, что серосодержащий s-триазин имеет формулу:

(19) UA (11) 41380 (13) C2



где R^1 и R^2 независимо выбраны из числа от C_2 до C_6 алкильных групп и из числа от C_3 до C_6 циклоалкильных групп.

14. Способ по п. 13, **отличающийся** тем, что галопропиниловое соединение является йодпропарилкарбаматом формулы:



где:

R выбран из группы, состоящей из водорода, замещенных и незамещенных алкила, арила, алкиларила, и алкильной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, и циклоалкильной и циклоал-

кильной групп из от 3 до 10 атомов углерода, и где m и n - целые числа от 1 до 3.

15. Способ по п. 14, **отличающийся** тем, что йодпропарилкарбамат является 3-йод-2-пропинилбутилкарбаматом и s-триазин выбран из 2-метилтио-4-терт-бутиламино-6-цикпропиламино-s-триазина и N^2 -тетр-бутил- N^4 -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин.

16. Способ по любому из пп. 11-15, **отличающийся** тем, что смесь содержит соединение галопропинила и серосодержащий s-триазин в пропорции от приблизительно 1 часть соединения галопропинила к 25 частям s-триазина до приблизительно 25 частей соединения галопропинила к 1 части s-триазина.

17. Способ по любому из пп. 11-16, **отличающийся** тем, что соединение галопропинила и серосодержащий s-триазин предварительно растворяют в жидком носителе и/или растворителе.

18. Способ по п. 17, **отличающийся** тем, что полученную биоцидную композицию дополнительно растворяют в растворителе.

19. Способ по п. 18, **отличающийся** тем, что биоцидная композиция содержит от приблизительно 0,004% до 2,0% смеси соединения галопропинила и серосодержащего s-триазина.

Изобретение относится к биоцидным композициям и, в частности, к синергистическим смесям или комбинациям галопропиниловых соединений и серосодержащего s-триазина.

Наружные и внутренние поверхности и субстраты всех типов, будучи подверженными воздействию общих факторов окружающей среды, например, влажности, склонны к разрушению, обесцвечиванию и различным видам разрушению грибковыми и водорослевыми организмами. В результате имеется значительная необходимость и потребность в эффективных и экономичных средствах для защиты на длительное время как наружной, так и внутренней поверхностей, а также различного типа материалов от порчи и разрушения, вызванных такими микроорганизмами.

Материалы, для которых требуется защита подходящим антимикробным составом от грибковых и водорослевых микроорганизмов и их вредного воздействия, включают краски, грунты, штукатурку, бетон, камень, цементные поверхности, древесину, замазки, уплотнители и текстиль, а также другие материалы и вещества, которые могут разрушаться грибами и/или водорослями.

Имеются коммерческие изделия, разработанные для одновременного контроля над грибами и водорослями на таких материалах, но для таких изделий характерен ряд недостатков, в частности их неспособность сохранять достаточную активность при выщелачивании водой.

Кроме того, такие изделия, доступные в настоящее время на рынке, вообще поставляются как обычные водонерастворимые порошки, пасты или текучие дисперсии, которые трудно нанести так, чтобы обеспечить максимальную эффективность. С другой стороны, эффективные композиции в форме растворов были бы наиболее желательны из-за преимуществ в простоте использо-

вания и нанесения конечного продукта и обеспечения надлежащего распределения биоцида в или на защищаемых поверхностях и материалах, увеличивая таким образом, степень микробиологического действия.

Таким образом, биоцидная композиция широкого спектра, высокоэффективная против грибов и водорослей, и которая существенным образом не выщелачивается водой, в токсикологически подходящей (с точки зрения окружающей среды) жидкой среде имеет много преимуществ и желательна для широкого использования в промышленности.

Имеются ограниченные сведения относительно композиций и/или смесей, способов их получения и/или использования и применения комбинаций фунгицидов и альгецидов.

Существует ряд органических соединений и особенно определенных карбаматов, типа галопропиниловых карбаматов, которые известны прежде всего своей фунгицидной активностью. 3-йодо-2-пропинил-бутил-карбамат, именуемый в дальнейшем ИПБК, является самым известным и наиболее широко используемым из известных фунгицидов галоалкинил-карбамата. В дополнение к этой фунгицидной активности ИПБК также обладает альгецидной активностью. Сведения об этом содержатся в патенте Великобритании № 2138292 и патентах США № 4915909 и № 5082722. ИПБК является высокоактивным фунгицидом широкого спектра. Однако, этот спектр действия иногда не охватывает весь широкий диапазон обычно имеющихся грибковых спор. По этой причине патент США № 5389300 описывает использование производной фенола, типа о-фенилфенол, с соединением йодпропаргила, типа ИПБК, для защиты свежеспиланной древесины от таких вредителей.

Известна альгецидная активность определенных s-триазинов. Они были разработаны специально для использования в сельском хозяйстве. Одним из примеров этого альгецида является N²-тертбутил-N⁴-этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин, а вторым таким примером является 2-метилтио-4-терт-бутиламино-6-циклопропиламино-s-триазин. Патент США № 4710220, например, описывает рецептуры, содержащие полиэтоксифильное соединение и определенные s-триазины, с N²-тертбутил- N⁴-этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин, далее упоминающиеся как Тербутрин. Однако, Тербутрин, вероятно, более широко известен как гербицид, и в частности, хорошо известен для использования как гербицид в комбинации с разновидностями других соединений. Например, в патенте США № 3957481 он используется в комбинации с метобромуроном для борьбы с сорной травой при культивировании бобовых и пасленовых культур; в патенте США № 4640705 и в патенте Великобритании № 2126092 он используется в комбинации с трифлураллином и этилфлураллином соответственно, для предвсходовой борьбы с сорной травой, в частности лисохвоста полевого, в зерновых культурах хлебного злака, и в патенте Франции № 2438970 он используется с небузоном и нитрофеном для борьбы с сорняками при выращивании озимой пшеницы. Нигде, однако, не предложено скомбинировать Тербутрин с соединением галопренила и, в частности, с фунгицидом галоалкинила карбамата для любой цели.

В этом отношении, в то время как в патенте США № 4721523 описана гербицидная комбинация определенных широко известных производных карбамата с соединением, подавляющим фотосинтез, включая, как один из девяти возможных классов соединений, определенные производные триазина (определяя Тербутрин как один из десятика примеров), описанные карбаматы не включают галоалкиниловых карбаматов.

Подобным образом, несмотря на то, что в патенте США № 5374631 описано использование смеси соединения иодопраргила, включая ИПБК, с s-триазином для борьбы с грибковым и бактериальным ростом в жидкостях для металлообработки, единственным указанным триазином является гексагидро-1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)-s-триазин.

Таким образом, предшествующие предпосылки совершенно не оценили пользу от комбинации соединения галопренила, и особенно галоалкинила карбамата, с серосодержащим s-триазином.

Настоящее изобретение основано на необычном синергистическом воздействии комбинации галопренилового соединения, и особенно фунгицида галопренила карбамата и серосодержащего s-триазина альгецида, которая заключается в повышенной эффективности конечного объединенного продукта, особенно против грибов и водорослей.

В соответствии с предпочтительным вариантом изобретения обнаружилось что синергистические комбинации, содержащие в частности как фунгицид, 3-иодо-2-пропинил бутил карбонат (ИПБК), так и гербицид, N²-тертбутил- N⁴-этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4 диилдиамин (Тербут-

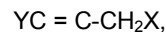
рин), необычно и неожиданно биологически воздействуют против плесени и грибов синевы. Это повышенное биологическое воздействие особенно проявилось в случаях, когда продукт используется против грибов *Aureobasidium pullulans* и *Alternaria alternata*. Это открытие имеет выдающееся практическое значение, потому что повышенное воздействие особенно проявилось после того, как испытательные образцы были подвержены выщелачиванию водой. Особенно необычным является хорошее воздействие против *Alternaria alternata*, которое часто очень трудно достигнуть на поражаемых поверхностях, таких как краски, грунты, штукатурка, бетон, камень, цементные поверхности, древесина, замазки, уплотнители, текстиль и тому подобных материалах.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом изобретения было также обнаружено, что синергистические комбинации содержащие, в частности, фунгициды 3-иодо-2-пропинил бутил карбонат (ИПБК) в комбинации с N²-тертбутил-N⁴-этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4 диилдиамин (Тербутрин) или с 2-метилтио-4-терт-бутиламино-6-циклопропиламино-s-триазин (Иргарол 1071) необычно и неожиданно биологически воздействуют против водорослей, включая *Stichococcus basillaris*, *Chlorella Vulgaris* var. *viridis*, *Trentepohlia* sp. и *Trentepohlia aurea*.

Относительные пропорции двух компонентов в композициях согласно настоящему изобретению могут широко изменяться в пределах, в которых эта комбинация обеспечивает хорошие альгецидные свойства. С учетом степени воздействия окружающей среды на подверженную область, эффективная пропорция двух компонентов может быть определена в зависимости от того, какой организм является наиболее проблематичным для контроля и для которого желателен максимальный уровень защиты.

Настоящее изобретение направлено на синергистические комбинации галопренилового соединения, особенно галопренилового карбамата, такого как ИПБК, и серосодержащего s-триазина, особенно Тербутрин и Иргарол 1071.

Соединение галопренила для использования в настоящем изобретении может быть определено следующей структурной формулой:

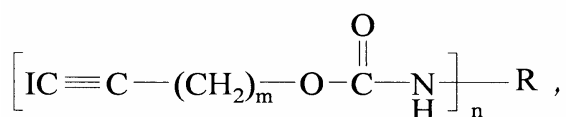


где Y - это галоген, предпочтительно йод, и X может быть (1) кислородом, который является частью органической функциональной группы; (2) азотом, который является органической функциональной группой; (3) серой, которая является частью органической функциональной группы; или (4) углеродом, который является частью органической функциональной группы.

Функциональная группа, частью которой является кислород, является предпочтительно эфирной, сложно-эфирной или карбаматной группой. Функциональная группа, частью которой является азот, является предпочтительно аминной, амидной или карбаматной группой. Функциональная группа, частью которой является сера, является предпочтительно тиоловой, тиановой, сульфоновой или сульфоксидной группой. Органическая

функциональная группа, частью которой является углерод, является предпочтительно сложноэфирной, карбаматной или алкильной группой.

Примеры композиций, которые могут использоваться как галопропиновые фунгициды по настоящему изобретению, являются, в частности, фунгицидно активные производные иодопраргила (иодопропинила), которые описаны в патентах США № 3923870, и № 4259350, № 4592773, № 4616004, № 4719227, и № 4945109. Эти производные иодопропинила включают соединения, полученные из пропаргилового или иодопраргилового спиртов, таких как эфиры, сложные эфиры, ацетали, карбаматы и карбонаты и производные иодопраргила пиримидинов, тиазолинонов, тетразолов, триазинонов, сульфамидов, бензотиазолов, солей аммония, карбоксамидов, гидроксаматов и мочевины. Предпочтенным среди этих соединений является галопропиниловый карбонат, 3-иодо-2-пропинил бутил карбамат. Этот соединение входит в класс соединений широкого применения, имеющих общую формулу:

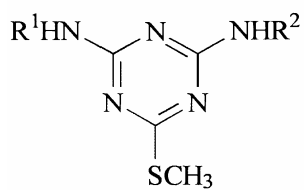


где R выбирают из группы, состоящей из водорода, замещенных и незамещенных групп алкила, арила алкиларила, и аралкила, имеющих от 1 до 20 атомов углерода или из групп циклоалкилов и циклоалкенилоа, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, и m и n - являются независимыми целыми числами от 1 до 3, то есть, не обязательно одними и теми же.

Подходящие R заместители включают алкилы, такие как метил, этил, пропил, n-бутил, t-бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил, децил, додецил, октадецил, циклоалкилы, такие как циклогексил, арилы, алкарилы и аралкилы, такие как фенил, бензил, толил, куменил, галогенизированные алкилы и арилы, такие как хлоробутрил и хлорофенил, и алкокси арилы, такие как этоксифенил и т.п.

Особенно предпочтительны такие иодопраргилкарбаматы, как 3-иодо-2-пропинилпропилкарбамат, 3-иодо-2-пропинилбутилкарбамат, 3-иодо-2-пропинилгексилкарбамат, 3-иодо-2-пропинилциклогексилкарбамат, 3-иодо-2-пропинилфенилкарбамат, и их смеси.

Примеры композиций, которые могут использоваться как серосодержащие s-триазин компоненты по настоящему изобретению, включают известные альгацидо-активные соединения s-триазина. Включенными сюда без ограничения являются N²-терт-бутил-N²-этил-7-метилтио-1,3,5-триазин-2,4 диилдиамин и 2-метилтио-4-терт-бутиламино-6-циклопропиламино-s-триазин. Эти соединения представлены общей формулой:



где R¹ и R² независимо выбраны из числа от C₂ до C₆ алкильных групп или из числа от C₃ до C₆ циклоалкильных групп.

Примерами R¹ и R² как C₂-C₆-алкила являются этил, пропил, изопропил, бутил, секбутил, пентил, изопентил, гексил, 1,2-диметилпропил, 1,2-диметилбутил или 2,3-диметилбутил. Особенно предпочтительна разветвленная цепь C₃-C₆-алкильных групп, например, изопропил, 1,2-диметилпропил или терт-бутил.

Примерами R¹ и R² как C₃-C₆-циклоалкила предпочтительно являются циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил, циклопропил.

Предпочтительны серосодержащие s-триазины формулы, в которых R¹ является разветвленной цепью C₃-C₆-алкила, например изопропил, 1,2-диметилпропил или терт-бутил; или в которых R¹ - циклопропил.

Также предпочтительны соединения формулы, в которых R¹ является этилом или циклопропилом, и в которых R² является терт-бутилом, 1,2-диметилпропилом или изопропилом.

Относительные пропорции галопропинилового соединения и серосодержащего s-триазина в композиции могут широко меняться и оптимальную пропорцию желательно определять исходя из назначения и специфики выбираемых композиций. В любом случае ожидается, что композиции, содержащие по меньшей мере 1 часть соединения галопропинила к 25 частям s-триазина и, наоборот, по меньшей мере 1 часть s-триазина к 25 частям соединения галопропинила будут обладать полезными свойствами, однако, чаще будут полезны композиции, включающие по меньшей мере 1 часть соединения галопропинила к 9 частям s-триазина и, наоборот, по меньшей мере 1 часть s-триазина к 9 частям соединения галопропинила. Как правило, пригодные композиции будут содержать от 2:1 до 1:2 частей соединения галопропинила к s-триазину, обычно от 2:1 до 1:1 в частях по весу.

В соответствии с настоящим изобретением, объединенные фунгицидные и альгацидные составные части могут быть включены в конечную композицию для применения в красках, грунтах, штукатурке, бетоне, камне, цементных поверхностях, древесине, замазке, уплотнителях, текстиле и т.п., в широком диапазоне приблизительно от 0,004% до 2,0% концентрации. Такие композиции могут быть приготовлены из концентрированных композиций активных компонентов путем соответствующего растворения. Оптимальный приемлемый диапазон - приблизительно от 0,1% до 0,3% объединенного продукта в готовой такой композиции для конечного использования. С использованием таких модифицированных готовых композиций возможно защищать различные поверхности и материалы на длительное время от роста водорослей и грибов.

Композиции по настоящему изобретению будут обычно изготовлены путем смешивания двух активных компонентов в выбранных пропорциях с жидким носителем для разжижения или путем суспендирования активных компонентов. Носитель может содержать разбавитель, эмульгатор, смачивающее вещество. Возможные применения биоцидных композиций включают в себя защиту дре-

веса, краски, покрытий, клеев, бумаги, текстиля, пластмасс, картона, смазочных материалов, замазки и т.п. Обширный список потенциальных отраслей промышленности и применений по настоящему изобретению может быть найден в патенте США № 5209930, на который здесь имеются ссылки. Синергистические комбинации галопрениловых фунгицидов, в частности гало-прениловый карбамат, и серосодержащий s-триазин, предпочтительно составлены как жидкие смеси, но могут быть в виде смачиваемых порошков, дисперсий или в виде любого другого продукта подходящего типа, который является желательным и наиболее пригодным, при условии, что синергистическая фунгицидная и альгекцидная активность при этом не теряется. В этом отношении композиция по настоящему изобретению может быть представлена как продуктом, готовым для использования, в форме водных растворов и дисперсий, нефтяных растворов и дисперсий, эмульсий, аэрозольных препаратов и т.п., так и в виде концентрата.

Пригодными растворителями для соединения галопренила, особенно предпочтительной комбинации иодопренилбутилкарбамата и серосодержащего s-триазина, в частности, Тербутрина или Иргарола 1071, являются несколько гликольных эфиров и сложных эфиров, подобно пропиленгликолевому n-бутилэфир, пропиленгликолевому терт-бутил эфир, 2(2-метоксиметилэтокс)трипропиленгликольметилэфир, пропиленгликольметилэфир, дипропиленгликольметилэфир, трипропилен-эленгликольметилэфир, пропиленгликолевому n-бутил эфир и сложным эфирам упомянутых выше соединений. Другими пригодными растворителями являются n-метилпирролидон, n-пентилпропионат и двухосновные сложные эфиры нескольких дикарбоксилевоых кислот и их смесей.

Предпочтительный растворитель для этих изделий - пропиленовый гликоль n-бутилэфира, 1-метокси-2-пропанол и смесь двухосновного изобутилэфира янтарной, глутаровой и адипиновой кислот.

При изготовлении композиции по настоящему изобретению для определенных применений в композицию также вводят другие вспомогательные препараты, традиционно используемые в качестве органических связующих веществ, дополнительных фунгицидов, вспомогательных растворителей, функциональных добавок, фиксативов, пластификаторов, УФ-стабилизаторов или стабилизаторы, водорастворимые или водонерастворимые красители, цветные пигменты, сиккативы, ингибиторы коррозии, антиосадочные вещества, вещества, предотвращающие образование поверхностной пленки и т.п. В качестве дополнительных фунгицидов, используемых в композиции, предпочтительно используют растворимые в жидком носителе фунгициды.

Согласно настоящему изобретению поверхности защищают от заражения грибковыми и водорослевыми организмами путем обработки указанного материала композицией по настоящему изобретению. Такая обработка может включать смешивание композиции с материалом, покрытием или иную связь материала с композицией и т.п.

Был обнаружен необычный аспект изобретения, состоящий в том, что смеси галопренилового соединения, и особенно иодопренилового карбамата и серосодержащего s-триазина, являются особенно эффективными для борьбы с плесенью и грибами синевы *Aureobasidium pullulans* и *Altemaria altemata*. Оба эти организма обычно присутствуют в воздухе, почве и воде и при наличии влажности появляются на поверхностях. Соответственно, эти два грибка представляют главную практическую проблему для поверхностей, покрытых краской и другими материалами для защиты древесины, а также для других окрашенных поверхностей, поскольку за короткое время они могут создать очень сильную темную окраску, которая не только обесцвечивает поверхность, но также поражает и уничтожает покрытие. Таким образом, такие вредители имеют сильное разрушительное воздействие и долгое время искали способ борьбы с ними.

Те грибки, которые использовались в испытаниях, описанных ниже, отбирались потому, что они являются одними из наиболее проблематичных организмов, которые окрашивают подверженные их воздействию поверхности. Несмотря на то, что синергистические эффекты демонстрировались в отношении определенных организмов, показанных ниже в табл. 1, 2, 6 и 7, посредством этой новой биоцидной композиции можно бороться также с многими другими грибами и водорослями.

Новые композиции по изобретению содержат, по крайней мере, один гербицид из серосодержащей s-триазин группы, фунгицидные свойства которого до настоящего времени не были известны. Тем не менее, они высокоэффективны против образования водорослей так же, как и против плесневых грибов. Галопрениловое соединение, в частности, иодопренилкарбамат, является фунгицидом, применяющимся для защиты против окрашивающих организмов и для защиты древесины от разрушения грибами. При соединении этих двух биоцидов - гербицида и фунгицида, можно было ожидать препарат, активный против водорослей и грибов. Неожиданно было обнаружено, что активность против грибов *Aureobasidium pullulans* и *Altemaria altemata* оказалась более сильной, чем можно было ожидать исходя из любых известных сведений. Данные, полученные для решения, в котором были объединены два соединения, ясно показали, что между двумя соединениями происходит синергистическое и неожиданное взаимодействие.

Настоящее изобретение относится к синергистическим смесям одного гербицида из серосодержащей s-триазин группы и галопренилового соединения. Синергистическим эффектом вообще считается реакция смеси двух или более компонентов более сильная, чем сумма реакций отдельных компонентов. Математический подход для оценки синергии, предложенная F. C. Kull, P. C. Elisman, H. D. Sylwestrowicz и P. K. Mayer, в *Applied Microbiology*, 9:538 в (1961), может применяться к двоичным смесям по следующему уравнению:

$$\text{Синергистический Индекс (СИ)} = Q_A/Q_A + Q_B/Q_B,$$

где:

Q_a = количество компонента А, используемого в тройной смеси, которая дает требуемый результат (такой, как подавление роста организма);

Q_A = количество компонента А, при котором он один дает требуемый результат;

Q_b = количество компонента В, используемого в тройной смеси, которая дает требуемый результат, и

Q_B = количество компонента В, при котором он один дает требуемый результат.

Если СИ для смеси меньше единицы (<1), то смесь проявляет синергистическое поведение.

Следующие примеры представлены для иллюстрации и объяснения изобретения. Если иное не указано, все ссылки на части и проценты являются весовыми.

Примеры

Пример 1

Композиции по изобретению, эффективные для борьбы с водорослями и грибами. Водоросли и грибки, которые могут быть подавлены, включают без ограничения *Stichococcus basillaris*, *Chlorella vulgaris*, *Chlorella vulgaris* var. *viridis*, *Trentepohlia aurea*, *Aspergillus niger*, *Aureobasidium pullulans*, *Alternaria alternata*. Предпочтительные комбинации композиций, включающих иодопренилкарбамат и серосодержащий s-триазин, были проверены в различных соотношениях от 2:1 до 1:6.

Биологические испытания были выполнены отдельно для водорослей и грибов. Детальные описания этих испытаний приведены ниже.

При испытании на водорослях водорослевая культура была подготовлена путем выдерживания в чашке каждого из видов в течение недели в 100 мл изотонической воды. Активные композиции были помещены на фильтровальную бумагу с плотностью 225 г/м². После высыхания в течение одной недели, фильтрующая бумага была разделена на две части, одна из которых была погружена в водопроводную воду при комнатной температуре, выщелачивалась в течение 24 часов и затем высушивалась. Другая часть оставалась невыщелоченной. Из выщелоченной и невыщелоченной фильтровальной бумаги были вырезаны диски площадью 1,26 см² и помещены на агаровые пластины. Суспензия из 0,5 мл водорослей была распределена по пластине и испытательной бумаге с помощью лопатки.

Пластины были выдержаны для культивирования при 15°C и исследованы через 2 недели.

Когда образцы комбинации были проверены против грибов, каждый образец был нанесен на фильтрующую бумагу в двух экземплярах, и затем был высушен на воздухе в течение 1 недели. Одна из фильтрующих бумаг выщелочена в течение 24 часов в водопроводной воде комнатной температуры и высушена на воздухе в течение 24 часов. Каждый образец был затем разделен на части площадью 1 дюйм (≈ 6 см²), две из которых были помещены в чашки Петри, содержащие сгущенный солодовый агар, и засеивались *Aspergillus niger*, фрагментами конидия и гифа; другие две были помещены в чашки Петри, содержащие сгущенный солодовый агар и засеивались *Aureobasidium pullulans*, фрагментами конидия и гифа, и еще две были помещены в чашки Петри, содер-

жащие сгущенный солодовый агар и засеивались *Alternaria alternata*, фрагментами конидия и гифа. Чашки Петри были культивированы в течение 3 недель при 28°C.

Табл. 1 и 2 показывают результаты сравнительных испытаний, которые были выполнены как описано выше. Испытуемые композиции включали 0,1% 3-иод-2-пропинил-бутилкарбамата (ИПБК), 0,1% и 0,2% N²-тертбутил-N⁴-этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4 диилдиамин (Тербутрин) и смеси 0,1% ИПБК и 0,1% Тербутрина. Результаты испытаний фактически показывают неожиданные синергистические результаты по подавлению и сокращению роста, которые были получены с проверенными композициями по сравнению с результатами, которые ожидалось или предсказывались для индивидуальных компонентов против грибов, то есть, *Aspergillus niger*, *Aureobasidium pullulans* и *Alternaria alternata*.

Пример 2: Жидкие составы - синергистические комбинации

Подходящий реакционный сосуд, оборудованный соответствующим смешивающим устройством, заполняли растворителем в количестве, указанном в примерах 2А - 2D табл. 3. Смешивающее устройство запускали и в сосуд добавляли указанные количества соединений карбамата и триазина. Смешивание продолжали до тех пор, пока биоциды не были полностью растворены. Затем каждую смесь фильтровали (с помощью фильтра) перед перемещением ее в предназначенные контейнеры.

После подготовки как описано выше жидкие смеси затем были соединены с красками и перемешаны. Точные составы биоцидов подробно указаны в табл. 3. Они были проверены по методу, описанному в примере 1. Результаты испытаний показали синергистические активности против водорослей и грибов, когда комбинации двух компонентов карбамата и триазина использовались на уровне 0,1 общей активности. В табл. 3 показаны примеры предпочтительных растворов, используемых при приготовлении жидких композиций.

Пример 3

Смеси примера 3А и примера 3В были приготовлены при соотношениях, показанных в табл. 4, в соотношении 1:1, с использованием шейкера, для получения конечного препарата с 50% (вес/вес) активностью.

Биоцидная композиция была включена в стирол-акриловый красящий состав и исследована по методу, описанному в примере 1, с подобными полученными синергистическими результатами.

Пример 4

Компоненты А и В, как показано в табл. 5, были приготовлены с использованием распыляющей дробилки (с охлаждением кожуха) и с использованием 1 мм стеклянной дробилки для измельчения до 5 микрон или меньше. Часть воды может быть слита для получения более густой помольной пасты, если необходимо.

Для получения синергистической комбинации альгекцидов и фунгицидов соединения компонентов А и В была смешаны в соотношении 1:1.

Полученное вещество затем соединили со стирол-акриловым красящим составом при ис-

пользовании лабораторного миксера путем 5-ти минутного смешивания. Проверка произведена как описано в примере 1 с подобными результатами.

Пример 5

Этот пример иллюстрирует синергистическое действие комбинации ИПБК (3-иодо-2-пропинил-бутилкарбамат) и Тербутрин (N^2 -тертбутил- N^4 -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин) против водорослей. Водоросли включали смесь *Stichococcus basillaris* (C CAP 379/1A), *Chlorella Vulgaris* var. *viridis* (ATCC #16487), *Trentepohlia* sp. (Gottingen #117-80) и *Trentepohlia aurea* (Gottingen #483-1).

Клетки водорослей культивировали на агарных пластинах и эти клетки сохранялись в молодом состоянии при еженедельном их перемещении на новые агарные пластины. Водорослевая культура была приготовлена путем выдерживания в чашке каждого из видов в течение недели в 100 мл стерилизованной изотонической воды.

Каждая проверяемая композиция помещалась на фильтрующую бумагу с плотностью 225 г/м² - После высыхания в течение одной недели из фильтрующей бумаги вырезали диски площадью 0,316 см² и переместили их на агарные пластины. Порция в 0,5 мл приготовленной водорослевой суспензии была распределена по пластине и испытательной бумаге с помощью лопатки Дригальского. Агарную пластину инкубировали в течение двух недель (15°C, 52% R. П., Свет: 600 люкс), затем исследовали. Результаты приведены ниже в табл. 6.

Пример 6

Этот пример иллюстрирует синергистическое действие комбинации ИПБК (3-иодо-2-пропинил-бутилкарбамат) и Иргарола 1071 (2-метилтио-4-

терт-бутиламино-6-циклопропиламино-s-триазин, иначе называемый N-циклопропил- N^1 -(1,1 диметилэтил)-6-(метилтио)-1,3,5-триазин-2,4-диамин) против водорослей. Водоросли включали смесь *Stichococcus basillaris* (CCAP 379/1A), *Chlorella Vulgaris* var. *viridis* (ATCC #16487), *Trentepohlia* sp. (Gottingen #117-80) и *Trentepohlia aurea* (Gottingen #483-1).

Клетки водорослей культивировали на агарных пластинах и эти клетки сохранялись в молодом состоянии при еженедельном их перемещении на новые агарные пластины. Водорослевая культура была приготовлена путем выдерживания в чашке каждого из видов в течение недели в 100 мл стерилизованной изотонической воды.

Каждая проверенная композиция помещалась на фильтрующую бумагу с плотностью 225 г/м² - После высыхания в течение одной недели из фильтрующей бумаги были вырезаны диски площадью 0,316 см² и перемещены на агарные пластины. Порция из 0,5 мл приготовленной водорослевой суспензии была распределена по пластине и испытательной бумаге с помощью лопатки Дригальского. Агарная пластина была инкубирована в течение двух недель (15°C, 52% R.H., Свет: 600 люкс), и затем исследована. Результаты приведены ниже в табл. 7.

Несмотря на то, что определенные варианты изобретения здесь подробно описаны, ясно, что у квалифицированных специалистов в этой области могут возникать различные модификации этого изобретения, при этом следует понимать, что такие модификации и варианты будут охватываться настоящей заявкой в смысле и в объеме формулы изобретения.

Таблица 1

Сравнительные результаты проверки против водорослей и грибов ИПБК, тербутрина и комбинации из ИПБК и тербутрина

	%	Водоросли		A. NIGER		A. PULLUANS		A. ALTERNATA	
		Невыщелоченные	Выщелоченные	Невыщелоченные	Выщелоченные	Невыщелоченные	Выщелоченные	Невыщелоченные	Выщелоченные
ИПБК	0,1	4	4	Z10	Z8	Z5	0	Z2	0
Тербутрин	0,2	Z25	Z23	5	5	5	5	5	5
ИПБК+Тербутрин соотношение 1:1	0,2	Z25	Z23	Z12	Z8	Z7	Z4	Z4	Z2

Обозначения:

Z=Зона ингибирования (в мм)

0=Нет роста

1=Незначительный рост

2=Слабый рост

3=Средний рост

4=Активный рост

5=Бурный рост

Проверочная смесь водорослей: *Stichococcus basillaris*, *Chlorella Vulgaris*, *Chlorella Vulgaris* var. *Viridis* и *Trentepohlia aurea*

Таблица 2

Сравнительные результаты проверки против водорослей и грибов ИПБК, тербутрина и комбинации из ИПБК и тербутрина

	%	Водоросли		A. NIGER		A. PULLUANS		A. ALTERNATA	
		Невыщелоченные	Выщелоченные	Невыщелоченные	Выщелоченные	Невыщелоченные	Выщелоченные	Невыщелоченные	Выщелоченные
ИПБК	0,1	4	4	Z10	Z8	Z5	0	Z2	0
Тербутрин	0,2	Z25	Z23	5	5	5	1	5	5
ИПБК+ Тербутрин соотношение 1:1	0,2	Z25	Z23	Z12	Z8	Z7	Z4	Z4	Z2

Обозначения:

Z=Зона ингибирования (в мм)

0=Нет роста

1=Незначительный рост

2=Слабый рост

3=Средний рост

4=Активный рост

5=Бурный рост

*Проверочная смесь водорослей: *Stichococcus basillaris*, *Chlorella Vulgaris*, *Chlorella Vulgaris* var. *viridis* и *Trentepohlia aurea*

Таблица 3

Компонент	% Вес
2А. комбинация 1:1	
3-иодо-2-пропинил бутил карбамат	20
N ² -тертбутил- N ⁴ -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин	20
ДСЭ двухосновный сложный эфир	3
Пропилен гликоль n-бутил эфир	57
2В. комбинация 1:1	
3-иодо-2-пропинил бутил карбамат	20
N ² -тертбутил- N ⁴ -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин	20
Пропилен гликоль n-бутил эфир	60
2С. комбинация 2:1	
3-иодо-2-пропинил бутил карбамат	26,6
N ² -тертбутил- N ⁴ -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин	13,4
Пропилен гликоль n-бутил эфир	60
2D. комбинация 1:2	
3-иодо-2-пропинил бутил карбамат	13,4
N ² -тертбутил- N ⁴ -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин	26,6
Пропилен гликоль n-бутил эфир	60

Таблица 4

Смачиваемый порошок

Пример 3А – Компонент	Вес. частей
3-иодо-2-пропинил бутил карбамат (ИПБК)	520
Диоксид кремния (кремнезем)	50
Алюмосиликат (глина)	363
Конденсат Сульфированного Нафталина (Диспергатор)	60
Алкилированный Сульфонат Нафталина (Диспергатор)	7
Всего	1000
Пример 3Б - Компоненты	Вес. частей
N ² -тертбутил- N ⁴ -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин	520
Диоксид кремния (кремнезем)	50
Алюмосиликат (глина)	363
Конденсат сульфированного нафталина (Диспергатор)	60
Алкилированный сульфонат нафталина (Диспергатор)	7
Всего	1000

Таблица 5

Дисперсия

Компонент А	Вес. частей	Компонент В	Вес. частей
Пропилен гликоль	7	Пропилен гликоль	7
3-иодо-2-пропинил бутил карбамат (ИПБК)	42	N ² -тертбутил-N ⁴ -этил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диилдиамин (Тербутрин)	42
Аэросил (Гидрофобный кремнезем)	1	Аэросил (Гидрофобный кремнезем)	1
Смешивание			
Диспергатор (Нонилэтоксилат)	3,0		3,0
Смачивающее вещество (Этоксилированный сульфат)	1,0	Смачивающее вещество (Этоксилированный сульфат)	1,0
Смачивающее вещество (Этоксилированный сульфат)	1,0	Смачивающее вещество (Этоксилированный сульфат)	1,0
Вода	44,9	Вода	44,9
Концентратор	0,1	Концентратор	0,1
	100		100

Таблица 6

Тестируемый материал	Минимальное количество, эффективное против водорослей (% активного вещества)	Синергистическое соотношение
ИПБК	1,0	-
Тербутрин	0,05	-
Тербутрин+ИПБК	0,0402+0,798	0,8838

Таблица 7

Тестируемый материал	Минимальное количество, эффективное против водорослей, (% активного вещества)	Синергистическое соотношение
ИПБК	1,0	-
Иргарол 1071	0,05	-
Иргарол 1071+ИПБК	0,03+0,06	0,66

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
