



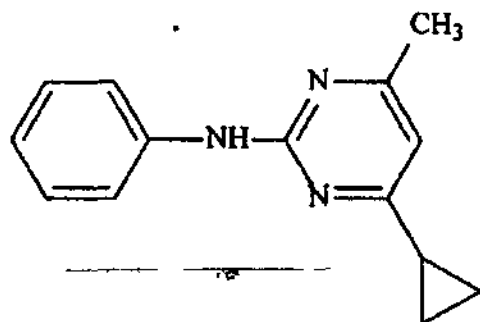
УКРАЇНА

(19) UA (11) 26620 (13) C1(51) ⁶ A 01 N 43/48, 43/64, 43/653; C 07 D 239/24, 249/08, 251/18ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІД

(54) ФУНГІЦИДНИЙ ДВОКОМПОНЕНТНИЙ ЗАСІБ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ГРИБКАМИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЦЬОГО ЗАСОБУ

1

- (21) 93003992
 (22) 25.03.93
 (24) 11.10.99
 (31) 3780/91-4
 (32) 19.12.91
 (53) CH
 (46) 11.10.99. Бюл. № 6
 (56) 1. Патент EP № 253714, кл. A 01 N 43/54, 1998.
 2. Патент США № 4359333, кл. A 01 43/48, 43/64, 1982.
 (72) Міттермейер Людвіг (DE), Рюсс Вільгельм (CH)
 (73) НОВАРТИС АГ (CH)
 (57) 1. Фунгіцидне двухкомпонентное средство на основе ингибитора биосинтеза эргостерина ряда триазола, как компоненты I, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит производное 2-анилинопиримидина, как компоненту II, в качестве которого оно содержит 4-циклопропил-6-метил-N-фенил-2-пиримидинамин формулы



или его соль, или его комплекс с металлом, и компонента I выбрана из ряда:

- А) 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил-1Н-1,2,4-триазол;
 В) 1-{2-[2-хлор-4-(хлорфенокси)-фенил]-4-метил-1,3-диоксолан-2-ил}-метил-1Н-1,2,4-триазол;

2

- С) α-[2-(4-хлорфенил)этил]-α-(1,1-диметилэтил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол;
 D) 1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-ол;
 Е) 1-[3-(2-хлорфенил)-2-(4-фторфенил)оксиран-2-ил]метил-1Н-1,2,4-триазол;
 F) α-(4-хлорфенил)-α-(1-циклопропилэтил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол;
 G) 4-(4-хлорфенил)-2-фенил-2-(1,2,4-триазол-1-ил)метил-бутиронитрил;
 H) α-(2-фторфенил)-α-(4-фторфенил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол;
 J) α-бутил-α-(2,4-дихлорфенил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол;
 K) 1-[[бис(4-фторфенил)метилсилил]метил]-1Н-1,2,4-триазол;
 или, соответственно, компонента I – одна из солей этих соединений, или комплекс с металлом и весовое соотношение I:II составляет от 10:1 до 1:20.

2. Средство по п. 1, отличающееся тем, что весовое соотношение I:II составляет от 6:1 до 1:6.

3. Средство по п. 2, отличающееся тем, что весовое соотношение I:II составляет от 1:1 до 1:6.

4. Средство по п. 1, отличающееся тем, что в качестве компоненты I оно содержит 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил-1Н-1,2,4-триазол (пропиконазол).

5. Средство по п. 1, отличающееся тем, что в качестве компоненты I оно содержит α-[2-(4-хлорфенил)этил]-α-(1,1-диметилэтил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол (тебуконазол).

6. Средство по п. 1, отличающееся тем, что в качестве компоненты I оно содержит α-(4-хлорфенил)-α-(1-циклопропилэтил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол (кипроконазол).

(19) UA (11) 26620 (13) C1

7. Средство по п. 1, отличающееся тем, что в качестве компоненты I оно содержит α -бутил- α -(2,4-дихлорфенил)-1H-1,2,4-триазол-1-этанол (гексаконазол).

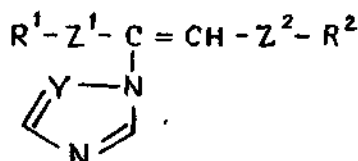
8. Способ борьбы с грибами путем обработки их фунгицидным средством, отличающийся тем, что в качестве фунгицидного средства исполь-

зуют двухкомпонентное средство на основе ингибитора биосинтеза эргостерина ряда триазола, как компоненты I и производного 2-анилинопиримидина, как компоненты II в эффективном количестве.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что в качестве компоненты I фунгицидного средства используют пропиконазол.

Изобретение касается фунгицидной двухкомпонентной смеси с синергически-повышенным действием и способа применения такой смеси для защиты растений.

В Заявке Великобритании № 2013175, кл. С 07 233/60; 249/08, 1979) описаны производные имидазола и триазола, содержащие их препараты формулы



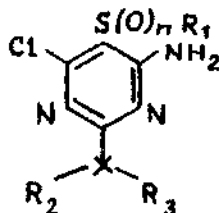
где Y=N или CH;

R¹ и R² - алкил, циклоалкил;

Z¹ и Z² - карбонил или производное, обладающие фунгицидной активностью и способностью регулировать рост растений, а также способ борьбы с инфекционными грибами в растениях и способ регулирования роста растений.

Патентом США № 4359333, кл. А 01 43/48, 43/64, 1982) защищено изобретение "Способ уничтожения сорняков в посевах зерно путем гербицидной обработки участка поля смесью 89% 2,4-диамино-6-хлор-5-метилтиопиримидина и 11% 2,4-диамино-2-хлор-метилтиопиримидина" (прототип).

Международная заявка № 83/00275, кл. А 01 43/64, 1983) содержит сведения о гербицидном составе, который в качестве активного компонента содержит производное 4-амино-6-хлор-5-алкилтиопиримидина формулы



где n = 0-2;

R₁ - C₂-C₅-алкил;

R₂ и R₃ - водород или C₁-C₅-алкил, а также метрибузин (фирменное название) в отношении по массе от 2 до 5.

Задачей заявляемого изобретения является создание фунгицидного средства, обладающего повышенными лечебными, профилактическими системными фунгицидными свойствами для защиты культурных растений от грибкового поражения, путем определенной комбинации биологически активных веществ, проявляющей синергический эффект фунгицидного действия в отношении грибов, которые приобрели пониженную чувствительность к известным фунгицидам, хорошо переносимой растениями и не наносящей ущерба окружающей среде.

Заявляемое изобретение решает также задачу разработки способа защиты растений от грибкового поражения с использованием фунгицидного двухкомпонентного средства на основе ингибитора биосинтеза эргостерина ряда триазола и производного 2-анилинопиримидина путем обработки как растительного размножаемого материала, так и живых растений, пораженных грибами, либо находящихся под угрозой поражения, при этом микроорганизмы локализируются и уничтожаются, а растения и вырастающие позже части растений остаются неповрежденными.

Компонента I - это ингибитор ("тормоз") биосинтеза эргостерина ряда триазола, или одна из его солей или комплексов с металлом, выбранная из ряда:

А) 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-илметил]-1H-1,2,4-триазол, торговое наименование Пропиконазол (Propiconazol), (ссылка: GB № 1522657);

В) 1-(2-[2-хлор-4-(4-хлорфенокси)-фенил]-4-метил-1,3-диоксолан-2-илметил)-1H-1,2,4-триазол, торговое наи-

менование Дифеноконазол (Difenoconazol), (ссылка: GB № 2098607);

С) α -[2-(4-хлорфенил)этил]- α -(1,1-диметилэтил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол, торговое наименование Тебуконазол (Tebuconazol) (ссылка: EP № А-40345);

Д) 1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-ол, торговое наименование Триадименол (Triadimenol) (ссылка: DE OS № 2324010);

Е) 1-[3-(2-хлорфенил)-2-(4-фторфенил)оксиран-2-илметил]-1Н-1,2,4-триазол, кодовое обозначение BAS-480-F (ссылка: EP № А-196038);

Ф) α -(4-хлорфенил)- α -(1-циклопропилэтил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол, торговое наименование Кипроконазол (Cyproconazol) (ссылка: US № 4664696);

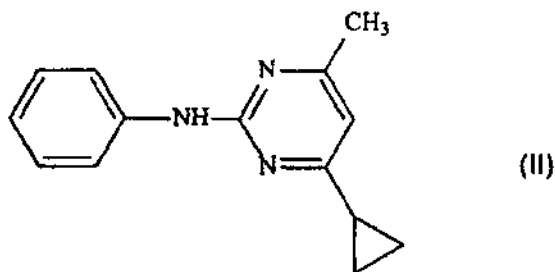
Г) 4-(4-хлорфенил)-2-фенил-2-(1,2,4-триазол-1-илметил) бутиронитрил, предлагаемое торговое наименование Фенбуконазол (Fenbusconazol) (ссылка: EP № А-251775);

Н) α -(2-фторфенил)- α -(4-фторфенил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол, торговое наименование Флутриафол (Flutriafol) (ссылка: EP № А-15756);

Л) α -бутил- α -(2,4-дихлорфенил)-1Н-1,2,4-триазол-1-этанол, торговое наименование Гексаконазол (Hexaconazol) (ссылка: GB № 2119653);

К) 1-[[бис(4-фторфенил)метилсиллил]метил]-1Н-1,2,4-триазол, торговое наименование Флюзилазол (Flusilazol) (ссылка: US № 4510136).

Компонента II - это 2-анилинопири-мидин формулы



4-циклопропил-6-метил-N-фенил-2-пири-мидинамин, или его соль, или его комп-лекс с металлом (ссылка: EP № А-310550).

В качестве кислот, которые могут при-меняться для получения солей формулы I, следует назвать: галогенводородные кис-лоты, такие как фторводородная кислота, хлорводородная кислота, бромводородная кислота, или йодводородная кислота, а также серную кислоту, фосфорную кис-лоту, азотную кислоту, или органические кислоты, такие как уксусная кислота, триф-

торуксусная кислота, трихлоруксусная кис-лота, пропионовая кислота, гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кис-лота, бензойная кислота, коричная кисло-та, щавелевая кислота, муравьиная кис-лота, бензолсульфоновая кислота, п-то-луолсульфоновая кислота, метансульфо-новая кислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-феноксiben-зойная кислота, 2-ацетоксибензойная кис-лота или 1,2-нафталин-дисульфоновая кис-лота

Понятие "соли" включает также комп-лексы металлов обеих основных компо-нент I и II. Эти комплексы могут, по выбору, независимо касаться только од-ной или, также, обеих компонент. Могут быть также получены комплексы, кото-рые связывают оба активных вещества I и II друг с другом в смешанный комп-лекс.

Комплексы металлов состоят из ле-жащей в основе органической молекулы и неорганической или органической соли металла, например, галогенидов, нитра-тов, сульфатов, фосфатов, ацетатов, триф-торацетатов, трихлорацетатов, пропиона-тов, тартратов, сульфонов, салицила-тов, бензоатов и т.д. элементов второй главной группы периодической системы, таких как кальций и магний, и третьей и четвертой главных групп, таких как алю-миний, олово или свинец, а также эле-ментов первой-восьмой побочных подг-рупп, как хром, марганец, железо, ко-бальт, никель, медь, цинк и т.д. Предпоч-тительными являются элементы побочных подгрупп 4-го периода. Металлы при этом могут находиться в различных свойствен-ных им валентностях. Комплексы могут быть одно- или многоядерные, т.е. они могут содержать один или несколько ор-ганических молекулярных частей в ка-честве лигандов, как, например, у вы-шеуказанных смешанных комплексов триазол - компоненты I и анилинопири-мидина II.

Триазольные компоненты I могут су-ществовать в стереоизомерных формах или как рацематы. В то время как компоненты IC и IG-IJ могут образовывать два сте-реоизомера, для остальных компонент IA (пропиконазол), IB (дифеноконазол), ID (триадименол), IE (BAS-480-F) и IF (кипроконазол) возможны, соответственно, че-тыре стереоизомера. Разные стереоизо-мерные формы одного препарата могут иметь различное фунгицидное действие. У пропиконазола, к примеру, предпочти-

тельными являются оба цис-изомера, т.е. те энантиомеры, у которых триазолил-метильная группа и пропильная группа расположены на одной стороне диоксоланового кольца. У BAS-480-F предпочтительными являются 2RS, 3SR-энантиомеры.

На практике могут использоваться предпочтительно активные вещества I и II как свободные основания и в рацематной форме, к которым могут добавлять также другие агрохимические активные вещества, такие как инсектициды, акарициды, нематоды, гербициды, регуляторы роста и удобрения, прежде всего, однако, другие бактерициды.

В последние годы в большом количестве вышли на рынок так называемые ингибиторы биосинтеза эргостерина, т.е. препараты, фунгицидное действие которых основано на том, чтобы тормозить биосинтез находящихся в клеточной мембране грибов эргостерина. Фунгициды, содержащие в молекуле 1H-1,2,4-триазольную группу, действуют, как правило, при этом процессе как 14-C-деметирующий ингибитор (=DMI). Многолетнее применение препаратов на основе триазола, однако, привело местами уже к появлению грибковых штаммов с доказанно пониженной чувствительностью.

Теперь неожиданно показано, что смеси компоненты I с анилинопиримидином II в их фунгицидном действии проявляют не только фунгицидное действие, но и отчетливо повышенное синергическое действие в случае грибковых изолятов, которые приобрели пониженную чувствительность в отношении триазольных фунгицидов.

Предметом изобретения наряду с двухкомпонентной смесью является также способ борьбы с грибами, который отличается обработкой пораженного грибами, или находящегося под угрозой поражения, участка в определенной последовательности, или одновременно, а) компонентом I или его (металлической) солью и б) биологически активным веществом формулы II или его солью, причем соли могут быть также выбраны таким образом, что оба активных вещества связаны по кислотному остатку, или в случае комплексов с металлами, связаны по центральному металл-катиону.

Благоприятными соотношениями обоих активных веществ в смеси являются соотношения I:II = от 10:1 до 1:20, предпочтительно, I:II = от 6:1 до 1:6. Во многих

случаях предпочтительными являются смеси, в которых соотношение чистых активных веществ составляет I:II = от 1:1 до 1:6, например, 2:5, 1:3, 1:4 или 1:6.

- 5 Предлагаемые по изобретению смеси биологически активных веществ I+II обладают очень предпочтительными лечебными, профилактическими (предупредительными) и системными фунгицидными свойствами для защиты культурных растений. При помощи данных смесей биологически активных веществ могут быть локализованы или уничтожены микроорганизмы, встречающиеся на растениях и частях растений (плодах, цветах, листьях, стеблях, клубнях, корнях) различных полезных культур, причем вырастающие позже части растений также остаются неповрежденными. Это относится, в частности, также к микроорганизмам, которые обнаруживают пониженную чувствительность в отношении фунгицидов из класса триазола.

- 25 Смеси биологически активных веществ являются эффективными в отношении фитопатогенных грибов, принадлежащих к следующим классам: аксомицеты (*Ascomycetes*), например *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Uncinula*; базидиомицеты (*Basidiomycetes*) например под *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Puccinia*; *Fungi imperfecti*, например *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* и особенно *Pseudocercospora herpotrichoides*. Смеси биологически активных веществ действуют системно. Они могут применяться также как протравливающий препарат для обработки семян (плодов, клубней, зерен) и черенков растений для защиты от грибковых инфекций, а также против встречающихся в почве фитопатогенных грибов. Предлагаемые по изобретению смеси биологически активных веществ отличаются очень хорошей переносимостью растениями и тем, что они не наносят никакого ущерба окружающей среде.

- 50 Как целевые культуры для указанной здесь области применений служат, в рамках этого изобретения, следующие виды растений: зерновые культуры (пшеница, ячмень, рожь, овес, рис, сорго и родственные культуры); свекла (сахарная и кормовая свекла); семечковые плоды, косточковые плоды и ягоды (яблоки, груши, сливы, персики, миндаль, вишня, земляника, малина и ежевика); бобовые (бобы, чечевица, горох, соя); масляные культуры (рапс, горчица, мак, оливки, подсолнеч-

ник, кокос, клещевина обыкновенная, какао, земляные орехи); огуречные растения (тыква, огурцы, арбузы); волокнистые растения (хлопок, лен, конопля, джут); цитрусовые фрукты (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины); овощные виды (шпинат, спаржа, различные сорта капусты, моркови, лука, помидор, картофеля, перец); благородные растения (авокадо, камфора, корица) или такие растения, как кукуруза, табак, орехи, кофе, сахарный тростник, чай, виноград, хмель, банановые деревья и деревья натурального каучука, а также декоративные растения (цветы, кусты, лиственные деревья и хвойные деревья). Этот перечень не представляет каких-либо ограничений.

Смеси биологически активных веществ формул I и II применяются обычно в форме составов. Биологически активные вещества формулы I и биологически активное вещество формулы II могут вноситься на подлежащую обработке поверхность или растения одновременно, а также друг за другом в один и тот же день, вместе с, при известных условиях, другими обычными рецептурными носителями (наполнителями), поверхностно-активными веществами или другими добавками, содействующими применению.

Пригодные носитель и добавки могут быть твердыми или жидкими и отвечать целесообразным, с точки зрения рецептуры, веществам, таким как, например, натуральные или регенерированные минеральные вещества, растворители, диспергирующие средства, смачивающие средства, средства, повышающие адгезию, загустители, связующие средства или удобрения.

Предпочтительный способ внесения смеси биологически активных веществ, которая содержит, по крайней мере, по одному из этих активных веществ I и II, — это нанесение на наземные части растений, прежде всего на листву (лиственная аппликация). Число аппликаций и количество расходуемого препарата определяется биологическими и климатическими условиями жизни для возбудителя. Биологически активные вещества могут, однако, попадать в растения также и через почву — через корневую систему (системное действие) — благодаря тому, что место, где располагаются растения, пропитывают жидким составом, или вещества вносятся в почву в твердой форме, например, в форме гранулята (почвенная аппликация). Соединения формул I и II могут так-

же наноситься на семенное зерно ("покрывание"), — благодаря тому, что семенные зерна либо друг за другом смачивают в жидком составе биологически активного вещества, либо они покрываются уже комбинированным влажным или сухим составом. Сверх того, в особых случаях у растений возможны другие виды внесения (аппликаций, например, целенаправленная обработка почек или соплодий).

Соединения в комбинации используются при этом в неизменной форме, или, предпочтительно, вместе с обычными при создании рецептуры вспомогательными средствами и поэтому посредством капсулирования в, например, полимерные вещества перерабатываются обычным образом, например, в эмульсионные концентраты, мягкие пасты, непосредственно распыляемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, распыляемые порошки, растворимые порошки, пылевидные средства, грануляты. Способ применения, — распыскивание, "окутывание туманом", распыление, рассеивание, намазывание или разливание, — также как и тип средства, выбираются в соответствии со стоящими целями и указанными соотношениями. Благоприятное расходуемое количество смеси биологически активных веществ составляет, в целом, от 50 г до 2 кг активного вещества/га, особенно, от 100 г до 1000 г активного вещества/га, особенно предпочтительно, от 250 г до 850 г активного вещества/га.

Составы изготавливаются обычным образом, например, посредством тщательного смешивания и/или перемалывания биологически активного вещества с наполнителями (разбавителями), такими как, например, растворители, твердые носители и, в случае необходимости, поверхностно-активные соединения (ПАВ).

Как о растворителях, речь может идти об: ароматических углеводородах, предпочтительно, фракциях C_8 до C_{12} , таких как, например, смеси ксилолов или замещенные нафталины; эфирах фталевой кислоты, как дибутил- или диоктилфталат; алифатических углеводородах, таких как циклогексан; или парафинах, спиртах и гликолях, а также их простых и сложных эфирах, как этанол, этиленгликоль, монометиловый эфир этиленгликоля или моноэтиловый эфир этиленгликоля; кетонах, как циклогексанон; сильно полярных растворителях, как N-метил-2-

пирролидон, диметилсульфоксид или диметилформамид; а также, в случае необходимости, эпоксидированных растительных маслах, как эпоксидированное масло кокосового ореха или эпоксидированное соевое масло; или воде.

В качестве твердых носителей, например, для пылевидного средства и диспергирующегося порошка используется, как правило, "мука" натуральных (природных) горных пород, как кальцит, тальк, каолин, монтмориллонит или аттапульгит. Для улучшения физических свойств могут также добавляться высокодисперсная кремневая кислота или высокодисперсные гигроскопичные полимеризаты. В качестве гранулированного (зернистого) адсорбированного носителя речь идет о пористых типах, таких как, например, пемза, осколки кирпича, сепиолит, или бентонит, как о не сорбционных материалах-носителях — о, например, кальците или песке. Сверх того, может использоваться большое число предварительно гранулированных материалов неорганической или органической природы, таких как, в частности, доломит или измельченные растительные остатки.

В качестве поверхностно-активных веществ рассматриваются, в зависимости от вида биологически активных веществ формул I и II, входящих в рецептуру, неионогенные, катион- и/или анионные ПАВ с хорошими эмульгирующими, диспергирующими и смачивающими свойствами. Под поверхностно-активными веществами понимаются также смеси ПАВ.

Обычные при составлении рецептуры ПАВ содержатся, наряду с другими источниками, в следующих публикациях:

— "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988.

— M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-1981.

Особенно предпочтительными, способствующими (ускоряющими) применению, наполнителями являются, далее, природные или синтетические фосфолипиды из ряда кефалина и лецитина, такие как, например, фосфатидилэтанолламин, фосфатидилсерин, фосфатидилглицерин, лизолецитин.

Агрохимические составы содержат, как правило, от 0,1 до 99%, в частности, от 0,1 до 95% биологически активного вещества формулы I, от 99,9 до 1%, в частности, от 99,9 до 5% твердых или жидких

добавок и от 0 до 25%, в частности, от 0,1 до 25% ПАВ.

В то время как в качестве торгового товара предпочтительным является скорее концентрированное средство, конечный потребитель применяет, как правило, разбавленное средство.

Такого рода (агро)химические средства являются составной частью предлагаемого изобретения.

Следующие ниже примеры служат иллюстрацией изобретения, причем понятие "биологически активное вещество" означает смесь соединения I и соединения II в определенном соотношении.

Распыляемый порошок

Состав, %:	a)	b)	c)
Биологически активное вещество [I:II=2:3(a), 1:1(b), 1:6(c)]	25	50	75
Na-лигнинсульфонат	5	5	-
Na-лаурилсульфат	3	-	5
Na-диизобутилнафталин-сульфонат	-	6	10
Октилфенол-полиэтилен-гликолевый эфир (7-8 моль этиленоксида)	-	2	-
Высокодисперсная кремневая к-та	5	10	10
Каолин	62	27	-

Биологически активное вещество хорошо смешивается с добавками и хорошо перемалывается в подходящей мельнице. Получают распыляемый порошок, который может разводиться водой с образованием суспензий любой желаемой концентрации.

Эмульсионный концентрат, %:

Биологически активное вещество (I:II=2:5)	10
Октилфенол-полиэтилен-гликолевый эфир (4-5 моль этиленоксида)	3
Са-додecilбензолсульфонат	3
Полиглицоловый эфир рицинолевой кислоты (35 моль этиленоксида)	4
Циклогексанон	30
Смесь ксилолов	50

Из этого концентрата посредством разведения водой могут приготавливаться эмульсии любой желаемой степени разбавления, которые могут использоваться для защиты растений.

Пылевидное средство

Состав, %:	a)	b)	c)
Биологически активное вещество [I:II=1:4(a), 1:5(b), 1:1(c)]	5	6	4
Тальк	95	-	-

Каолин - 94 -
"Мука" горной породы - 96

Готовое к применению пылевидное средство получают благодаря тому, что биологически активное вещество смешивают с носителем (наполнителем) и перемалывают на подходящей мельнице. Такой порошок может применяться для сухого протравливания семенного материала.

Экструдерный гранулят, %:

Биологически активное
вещество (I:II=2:3) 15
Na-лигнинсульфонат 2
Карбоксиметилцеллюлоза 1
Каолин 82

Биологически активное вещество смешивается с добавками, перемалывается и увлажняется водой. Эта смесь экструдруется и затем высушивается в потоке воздуха.

Гранулят с покрытием, %:

Биологически активное
вещество (I:II=3:5) 8
Полиэтиленгликоль
(мол.вес 200) 3
Каолин 89

Мелко измельченное (измолотое) биологически активное вещество равномерно наносится в смесителе на увлажненный полиэтиленгликолем каолин. Таким образом получают свободный от пыли гранулят с покрытием.

Концентрат суспензии, %:

Биологически активное
вещество (I:II=3:7) 40
Пропиленгликоль 10
Нонилфенол-полиэтилен-
гликолевый эфир (15 моль
этиленоксида) 6
Na-лигнинсульфонат 10
Карбоксиметилцеллюлоза 1
Силиконовое масло
(в форме 75%-ной водной
эмульсии) 1
Вода 32

Тонко измолотое биологически активное вещество тщательно смешивается с добавками. Таким образом получают концентрат суспензии, из которого посредством разведения водой могут приготавливаться суспензии любой желаемой концентрации. Такими разведенными растворами посредством опрыскивания, полива или обмакивания могут обрабатываться и защищаться от поражения микроорганизмами живые растения, а также растительный размножаемый материал.

Биологические примеры.

Синергический эффект у фунгицидов существует всегда в том случае, если фунгицидное действие комбинации био-

логически активных веществ больше, чем сумма действий отдельных используемых биологически активных веществ.

Ожидаемое действие E для заданной комбинации биологически активных веществ, например, двух фунгицидов, отвечает так называемой формуле КОЛБИ (COLBY) и может рассчитываться следующим образом (Colby L.R. Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations" ("Расчет синергических и антагонистических ответов комбинаций гербицидов") // Weeds 15, стр. 20-22, 1967; Limpel and al. "Weeds control by ... certain combinations". Proc. NEWCL, 1962, Vol. 16, pp. 48-53):

(г АВ/га = грамм активного вещества на гектар)

X = % действие фунгицида I при p г АВ/га

Y = % действие фунгицида II при q г АВ/га

E = ожидаемое действие фунгицидов I+II при расходуемом количестве p+q г АВ/га (аддитивное действие)

тогда, согласно Колби: $E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$

Если фактическое наблюдаемое действие (O) больше, чем ожидаемое, то комбинация по своему действию является сверхаддитивной, т.е. существует синергический эффект.

Пример 1. Действие против "чистой мучнистой росы" на озимой пшенице.

Методика.

Около 20 растений сорта озимой пшеницы "Бернина" ("Bernina") в горшках диаметром 16 см помещаются в теплицу при 20°C и относительной влажности воздуха 60% на 12 часов днем, или же при 16°C и относительной влажности воздуха 80% ночью. Для начала поросли (EC 21) растения инокулируются изолятом *Erysiphe graminis* f.sp. tritici, который обладает пониженной чувствительностью к DMI-фунгицидам.

Через три дня после прививки при полевых условиях вносится отдельное биологически активное вещество или фунгицидная смесь в виде водной суспензии с расходом воды 500 л/га. Через 4 дня или 11 дней после аппликации определяется изменение поражения на листовой поверхности, существующей при инокуляции - (анализ первичного поражения). Каждый из 15 опытов проводился с 3 повторениями.

Применялись указанные в табл. 1а и 2а расходные количества.

Со смесями, состоящими из IA (пропиконазол) и II получают следующие результаты (табл. 1a, 1b).

Как видно, и после 7 дней, и после 14 дней при абсолютно различных соотношениях в смеси в опытах 9-15 имеет место синергистически повышенное фунгицидное действие.

Пример 2. Действие "Septoria nodorum" (пшеница).

Методика:

Septoria nodorum в течение 2 недель выращивается на агаровых плейтах в питательной среде, состоящей из 1 г сухих дрожжей, 20 г пшеничной муки и 20 г агара на литр воды. Для образования спор грибок добавляется в стакан, наполненный семенами пшеницы и при 8°C инкубируется в течение 4 недель ("симулируется" 16-часовой день). Образующиеся споры смываются затем водой и после фильтрации концентрация спор устанавливается 10000 спор/мл (концентрация в микротитровых плейтах).

Для измерения активностей фунгицидов и смесей фунгицидов используются микротитровые плейты с 96 лунками. Каждая лунка с помощью пипетки Гамильтона заполняется 180 мкл PDB-питательной среды ("Potato Dextrose Broth"), которая содержит 10000 спор/мл и 200 ppm стрептомицин-сульфата для предотвращения бактериальных инфекций. Затем в каждую лунку добавляются 20 мкл соответствующего разбавленного раствора фунгицида. Микротитровые плейты после этого инкубируются 7 дней в темноте при 20°C. Каждая концентрация контролируется в 10 повторях. Анализ роста грибка каждой пробы осуществляется фотометрически при 595 нм, из чего рассчитывается активность каждой фунгицид-пробы по Колби (табл. 2a, 2b).

Воздействие активного вещества II, как это видно из табл. 2a и 2b, может быть явно увеличено посредством добавления следов какого-либо триазола, который сам по себе еще не проявляет какого-либо действия.

Пример 3. Действие против *Drechslera teres*.

Методика:

Штамм *Drechslera teres* выращивается в течение 3 недель при 17-21°C на V8 Агар (искусственный 16-часовой день). Споры смываются стерильной водой, и

после фильтрации устанавливается концентрация 10000 спор/мл.

Применяются микротитровые плейты с 96 лунками. Каждая лунка с помощью пипетки Гамильтона заполняется 180 мкл SMB-питательной среды ("Sabongrand Maltose Broth"), содержащей 10000 спор/мл и 200 ppm стрептомицин-сульфата. Затем в каждую лунку добавляются 20 мкл испытываемого раствора фунгицида. Плейты инкубируются 5 дней при 20°C в темноте.

По истечении этого периода абсорбция каждой лунки измеряется фотометрически при 595 нм, и из нее рассчитывается активность. Каждая концентрация контролируется 10 повторениями (табл. 3a, 3b).

Пример 4. Действие против *Alternaria solani*.

Методика:

Штамм *Alternaria* культивируется в течение одной недели на 20%-м V8-агаре при 22°C в темноте.

Для испытания фунгицидной активности в V8-агар вводятся определенные концентрации биологически активного вещества, на поверхности которого в чашке Петри инокулируется *A. solani*. Каждая концентрация контролируется в 4 повторях. По истечении 7 дней определяется радиальный рост грибка, или же его торможение (табл. 4).

Подобные отчетливо выраженные повышенные воздействия достигаются также с другими триазол-производными в смеси с 4-циклопропил-6-метил-N-фенил-2-пиримидинамином.

Предпочтительные соотношения в смеси (весовые) в этих случаях следующие:

- IB · II — от 3:1 до 1:8
- IC · II — от 2:1 до 1:6
- ID · II — от 5:1 до 1:5
- IE · II — от 2:1 до 1:8
- IF · II — от 5:1 до 1:10
- IG · II — от 3:1 до 1:12
- IH · II — от 3:1 до 1:8
- IJ · II — от 5:1 до 1:10
- IK · II — от 2:1 до 1:8

Такое отчетливо выраженное повышение эффективности воздействия достигается не только в отношении заболеваний чистой мучнистой росы, но также и в отношении заболеваний ржавчиной и паршой, ломки стеблей и пятен на листьях, серой плесени и других возбудителей болезней.

Т а б л и ц а 1а

Результаты через 7 дней после начала опыта (биологически активное вещество
IA = пропиконазол)

Номер опыта	г активного биол. акт. вещество I	вещ-ва/га биол. акт. вещество II	грибковое поражение в %	Е % действие рассчитано [COLBY]	О % действие найдено
1 (кон троль)	-	-	38	-	-
2	25	-	35	-	8
3	50	-	24	-	37
4	125	-	3	-	92
5	-	25	30	-	21
6	-	50	15	-	61
7	-	125	10	-	74
8	-	750	7	-	82
9	25	25	16	27	58
10	25	50	11	64	71
11	25	125	4	76	89
12	50	25	10	50	74
13	50	50	4	75	90
14	50	125	5	84	87
15	125	25	2	94	95

Т а б л и ц а 1б

Обобщение результатов через 14 дней после начала опыта (биологически актив-
ное вещество IA = пропиконазол)

Номер опыта	г активного биол. акт. вещество I	вещ-ва/га биол. акт. вещество II	грибковое поражение в %	Е % действие рассчитано [COLBY]	О % действие найдено
1 (кон троль)	-	-	83	-	-
2	25	-	85	-	2
3	50	-	68	-	18
4	125	-	14	-	83
5	-	25	78	-	6
6	-	50	80	-	4
7	-	125	55	-	34
8	-	750	3	-	96
9	25	25	73	5	12
10	25	50	78	1	6
11	25	125	33	33	60
12	50	25	53	23	36
13	50	50	37	21	55
14	50	125	40	46	52
15	125	25	7	84	92

Т а б л и ц а 2a

(Активное вещество IF = кипроконазол)

Номер опыта	г активного биол. акт. вещество IF	вещ-ва/га биол. акт. вещество II	отношение I:II	Е % действие рассчитано [COLBY]	О % действие найдено
1	0.02	—		—	0
2	0.05	—		—	0
3	0.1	—		—	0
4	0.2	—		—	0
5	0.3	—		—	10
6	—	0.01		—	19
7	—	0.02		—	26
8	—	0.1		—	38
9	—	0.3		—	45
10	0.02	0.01	2:1	19	22
11	0.1	0.01	10:1	19	28
12	0.3	0.01	30:1	27.1	31
13	0.05	0.02	5:2	26	29
14	0.1	0.02	5:1	26	33
15	0.2	0.02	10:1	26	32
16	0.1	0.1	1:1	38	43
17	0.2	0.1	2:1	38	46
18	0.3	0.1	3:1	44.2	47
19	0.05	0.3	1:6	45	52
20	0.1	0.3	1:3	45	52
21	0.3	0.3	1:1	50.5	60

Т а б л и ц а 2b

(Активное вещество IJ = гексаконазол)

Номер опыта	г активного биол. акт. вещество IJ	вещ-ва/га биол. акт. вещество II	отношение I:II	Е % действие рассчитано [COLBY]	О % действие найдено
1	0.01	—		—	0
2	0.02	—		—	1
3	0.03	—		—	8
4	0.05	—		—	16
5	0.1	—		—	38
6	0.5	—		—	89
7	—	0.01		—	8
8	—	0.02		—	34
9	—	0.03		—	41
10	—	0.05		—	51
11	—	0.1		—	63
12	—	0.3		—	73
13	—	0.5		—	78
14	0.01	0.01	1:1	8	52
15	0.03	0.01	3:1	15.36	44
16	0.05	0.01	5:1	22.72	56
17	0.1	0.01	10:1	42.96	60
18	0.5	0.01	50:1	89.88	93
19	0.02	0.02	1:1	34.66	71
20	0.01	0.03	1:3	41	73
21	0.01	0.05	1:5	51	80
22	0.01	0.1	1:10	63	82
23	0.02	0.1	1:5	63.37	85
24	0.03	0.3	1:10	75.16	89
25	0.5	0.5	1:1	97.58	100

Т а б л и ц а 3а

(Активное вещество IC = тебуконазол)

Номер опыта	г активного вещ-ва/га		отношение I:II	Е	
	биол. акт. вещество IC	биол. акт. вещество II		% действие рассчитано [COLBY]	% действие найдено
1	0.01	—			0
2	0.02	—			0
3	0.05	—			0
4	—	0.007			6
5	—	0.01			28
6	—	0.02			54
7	—	0.03			49
8	0.05	0.007	10:7	11	16
9	0.05	0.01	5:1	44	47
10	0.01	0.02	1:2	32	48
11	0.02	0.02	1:1	31	70
12	0.05	0.02	5:2	31	36
13	0.02	0.03	2:3	53	77
14	0.05	0.03	5:3	53	71

Т а б л и ц а 3б

(Активное вещество IF = кипроконазол)

Номер опыта	г активного вещ-ва/га		отношение I:II	Е	
	биол. акт. вещество IF	биол. акт. вещество II		% действие рассчитано [COLBY]	% действие найдено
1	0.005	—		—	0
2	0.01	—		—	0
3	0.02	—		—	0
4	—	0.03		—	49
5	0.005	0.03	1:6	49	57
6	0.01	0.03	1:3	49	57
7	0.02	0.03	2:3	49	64

Т а б л и ц а 4

(Активное вещество IJ = гексаконазол)

Номер опыта	г активного вещ-ва/га		отношение I:II	Е	
	биол. акт. вещество IJ	биол. акт. вещество II		% действие рассчитано [COLBY]	% действие найдено
1	0.005	—			0
2	0.01	—			0
3	0.02	—			1.3
4	—	0.001			0
5	—	0.002			0
6	—	0.1			73.8
7	—	0.5			76.3
8	—	1.0			75.0
9	0.01	0.001	10:1	0	1.4
10	0.02	0.001	20:1	1.3	12.5
11	0.02	0.002	10:1	1.3	4.7
12	0.005	0.1	1:20	73.8	80
13	0.02	0.5	1:25	76.6	85
14	0.02	1.0	1:50	75.3	93

Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор О. Обручар

Замовлення 519

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101