



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42009 (13) C2

(51) 7 A01N37/18, A01N43/30

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**(54) ФУНГІЦИДНИЙ ДВОКОМПОНЕНТНИЙ ПРЕПАРАТ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ ТА ЗАПОБІГАННЯ УРАЖЕННЮ ГРИБАМИ РОСЛИН, ЇХ ЧАСТИН АБО МІСЦЬ ЇХ ЗРОСТАННЯ**

(21) 97020646

(22) 14 02 1997

(24) 15 10 2001

(31) 395/96

(32) 15 02 1996

(33) CH

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р

(72) Лідбттер Ніл, GB

(73) NOVARTIS AG /NOVARTIS AG/, CH

(56) WO 96/01559

(57) 1 Фунгицидный двухкомпонентный препарат на основе металаксил, отличающийся тем, что металаксил состоит более чем на 70 мас % из R-энантиомера (I) и препарат содержит в качестве второго компонента II флудиксонил

2 Препарат по п 1, где соотношение по массе соединений I II составляет от 10 1 до 1 30, предпочтительно от 7 1 до 1 20

3 Препарат по п 1, где металаксил содержит R-энантиомер в количестве более 85 мас %

4 Препарат по п 3, где металаксил содержит R-энантиомер в количестве более 92 мас %

5 Препарат по п 4, причем применяют чистый R-металаксил, в основном не содержащий S-энантиомера

6 Способ борьбы и предупреждения поражения грибами растений, частей растений или места их

произрастания, отличающийся тем, что для одновременной обработки либо последовательной обработки в любом порядке применяют металаксил, содержащий R-энантиомер в количестве более 70 мас %, и флудиксонил

7 Способ по п 6, в котором применяют металаксил, содержащий R-энантиомер в количестве более 85 мас %

8 Способ по п 7, в котором применяют металаксил, содержащий R-энантиомер в количестве более 92 мас %

9 Способ по п 8, в котором в качестве металак- сильного компонента применяют R-металаксил, в основном не содержащий S-энантиомера

10 Способ по п 8, применяемый для борьбы против *Phytophthora spp*, *Plasmopara*, *Pythium*, *Pseudoperonospora*, *Bremia*, *Fusarium*, *Rhizoctonia* и/или *Botrytis*

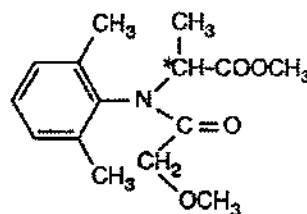
11 Способ по п 6, применяемый для обработки частей растений, представляющих собой материал для их размножения

12 Способ по п 11, применяемый для обработки материала для размножения растений, представляющего собой посевной или посадочный материал

Настоящее изобретение относится к фунгицидным двухкомпонентным смесям на основе металаксил, содержащего R-энантиомер в количестве более 70 мас %, к их применению для борьбы и предупреждения поражения грибами класса Oomyceten. В дальнейшем компонент R-металаксил обозначен как действующее вещество I.

Более конкретно изобретение относится к смесям на основе металаксил с содержанием R-энантиомера в количестве более 85 мас %, предпочтительно более 92 мас % и особенно предпочтительно с чистым R-энантиомером (I), в основном не содержащим S-энантиомера

Металаксил формулы

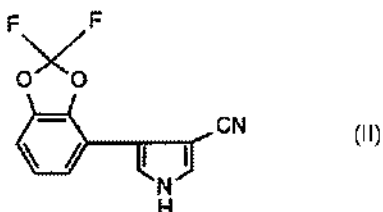


имеет асимметричный *C-атом и по обычной методике его можно расщеплять на энантиомеры (см. патент Великобритании GB-P 1500581). С 1975 г. специалистам известно, что R-энантиомер по своей фунгицидной эффективности значительно превосходит эффективность S-энантиомера и этот фактор является основополагающим для его применения на практике. Коммерчески доступный

металаксил представляет собой рацемат. Также известны смеси рацемического металаксилла с манкоцебом, хлорталонилом, медными препаратами, фольгетом, флуазинамом или цимоксанилом, которые поставляются на рынок или стали доступны из каких-либо иных источников. Благодаря высокой эффективности рацемата, наполовину состоящего из требуемого R-энантиомера, необходимости в его расщеплении до настоящего момента никогда не существовало. Металаксил поэтому представляет собой сегодня стандартный препарат, предназначенный для борьбы со всеми видами ложной мучнистой росы (возбудитель *Oomyceten*).

При повышении в металаксиле доли R-энантиомера I скорость распада препарата в почве соответственно резко возрастает по сравнению с рацемическим металаксиллом (ср. международную заявку WO-96/01559). По этой причине обогащенный R-металаксиллом препарат с учетом экологической безопасности особенно пригоден в качестве компонента смесей, применяемых для надземной обработки культурных растений, но прежде всего для протравливания семенного материала и в первую очередь для обработки почвы, т.е. в тех случаях, когда длительное присутствие средства защиты растений нежелательно.

Совершенно неожиданно было установлено, что R-металаксил в чистой форме или в виде более чем 70%-ного компонента при смешении с фунгицидом флудиоксонилом [т.е. 4-(2,2-дифтор-1,3-бенздиоксол-7-ил)-1H-пиррол-3-карбонитрилом] формулы II



(см. европейскую заявку EP-A-206999) образует смесь, обладающую заметно более эффективным действием против фитопатогенных грибов и пригодную как для обработки листвы на растущих культурах, так и прежде всего для протравливания способного к размножению растительного материала (посевного и посадочного материала). Под этим понятием имеются в виду семена всех видов, плоды, клубни, корни, зерно, черенки, срезанные побеги и т.д. Предпочтительной областью применения является обработка всех видов семенного материала, прежде всего семян зерновых культур.

Предметом настоящего изобретения наряду с двухкомпонентной смесью соединений формул I + II является также способ борьбы с грибами, отличающийся тем, что объект, пораженный грибами или подвергаемый опасности такого поражения, например, растения, обрабатывают последовательно в любом порядке либо одновременно а) действующим веществом I и б) действующим веществом формулы II.

Соотношение обоих действующих веществ I/II в смеси составляет преимущественно 10/1-1/30, предпочтительно 7/1-1/20. Во многих случаях

цепесобразно применять смеси, соотношение активных субстанций I/II в которых составляет 7/1-1/10, например, 7/1-1/11. Положительный эффект достигают также при соотношениях I/II = 6/1, 7/2 и 2/3.

Предлагаемые согласно изобретению смеси действующих веществ формул I+II обладают отличными лечебными, профилактическими и системными фунгицидными свойствами по защите культурных растений. С помощью таких смесей действующих веществ можно подавлять или уничтожать микроорганизмы, появляющиеся, как указывалось выше, на различных полезных культурах и поражающие как растения в целом, так и части растений (плоды, цветки, листву, стебли, клубни, корни), причем на последующий рост новых частей растений указанные микроорганизмы также не влияют. Это относится прежде всего также к тем микроорганизмам, у которых выработалась сниженная восприимчивость к действию металаксилла. Смесью действующих веществ формул I/II характеризуются тем особым преимуществом, что они высокоэффективны против почвенных болезней, проявляющихся в большинстве случаев на ранней стадии развития растений. Возбудителями таких болезней являются прежде всего *Pythium*, *Tilletia*, *Gerlachia*, *Septoria*, *Ustilago*, *Fusarium*, *Rhizoctonia* (так называемый "комплекс черная ножка"). Кроме того, смесь согласно изобретению эффективна против *Oomyceten*, таких, как *Phytophthora*, *Plasmodiopsis*, *Pseudoperonospora*, *Bremia* и т.д., а также против грибов, относящихся к роду *Botrytis*, *Pyrenopeziza*, *Monilinia*, равно как и против представителей классов *Ascomycetes*, *Deuteromycetes* и *Basidiomycetes*.

Согласно одному из особых вариантов выполнения изобретения, например, для протравливания, в качестве дополнительного активного компонента III к двухкомпонентной смеси может добавляться дифеноконазол. Дифеноконазол представляет собой 1-[2-[2-хлор-4-(4-хлорфенокси)фенил]-4-метил-1,3-диоксолан-2-ил]метил-1H-1,2,4-триазол, который описан в патенте Великобритании GB-2098607.

К трехкомпонентным смесям, предназначенным для протравливания, относятся предпочтительно таковые, в которых соотношение смешиваемых компонентов I/II/III составляет приблизительно 6/1/10, например, 15 г/2,5 г/24 г а.с. (активной субстанции)/100 кг или 37,5 г/6,25 г/60 г а.с./100 кг семян.

Смеси действующих веществ формул I и II применяют обычно в виде композиций. При этом обработку соответствующей площади или соответствующих растений R-металаксиллом (формулы I) и действующим веществом формулы II можно проводить одновременно или в непосредственной последовательности, при необходимости совместно с другими используемыми обычно в технологии приготовления композиций носителями, поверхностно-активными веществами (детергентами) или какими-либо другими добавками, способствующими достижению требуемого эффекта.

Используемые в этих целях носители и добавки могут быть представлены в твердой или жидкой форме и удовлетворяют тем самым требованиям применения веществ при приготовлении

соответствующих композиций. Имеются в виду, например, природные либо регенерируемые минеральные вещества, растворители, диспергаторы, смачиватели, адгезивы, загустители, связующие или удобрения. При этом соединения, входящие в состав композиций, применяют как таковые или предпочтительно совместно с вспомогательными средствами, используемыми обычно в технологии приготовления композиций, и поэтому их по известной методике перерабатывают, например, в эмульсионные концентраты, пасты, наносимые намазыванием, предназначенные для непосредственного опрыскивания либо разбавляемые растворы, разбавленные имульсии, порошки для опрыскивания, растворимые порошки, препараты для опыливания, грануляты, или инкапсулируют, например, в полимерные материалы. Способы применения, как то: опрыскивание, обработку в виде туманов, опыливание, опудривание, намазывание или полив, равно как и тип препарата выбирают в соответствии с поставленными целями и существующими конкретными условиями. Предпочтительные нормы расхода смеси действующих веществ составляют, как правило, от 0,5 г до 400 г а с /га, прежде всего от 1 г до 250 г а с /га.

Композиции готовят по известной методике, например, путем тщательного смешения и/или измельчения действующих веществ совместно с разбавителями или наполнителями, такими, например, как растворители, твердые носители, и при необходимости с поверхностно-активными соединениями (тензидами).

Агрохимические композиции содержат, как правило, 0,1-99%, прежде всего 0,1-95% действующих веществ формул I и II, 99,9-1%, прежде всего 99,9-5% твердых либо жидких добавок и 0-25%, прежде всего 0,1-25% поверхностно-активного вещества.

Коммерчески доступные продукты или средства, предназначенные для мокрой либо сухой протравки, предлагаются в основном в концентрированном виде, тогда как конечный потребитель предпочитает использовать для обработки созревающих культур, как правило, разбавленные препараты.

В качестве целевых, подвергаемых обработке культур, могут рассматриваться прежде всего картофель, злаковые (пшеница, ячмень, рожь, овес, рис), кукуруза, сахарная свекла, хлопчатник, различные виды проса, как, например, сорго, подсолнечник, бобовые, горох, масличные, такие, как рапс, соя, различные виды капусты, томаты, баклажаны, перец овощной сладкий и другие овощные и пряные растения, а также декоративные кустарники и цветы.

Предпочтительным способом применения смеси действующих веществ формул I и II, соответственно (агро)химического препарата, содержащего эти действующие вещества (при необходимости с добавками дифеноконазола в качестве действующего вещества III), является нанесение на листву (обработка листьев). Число обработок и нормы расхода определяются при этом степенью поражения соответствующим возбудителем (вид грибного паразита). Смесь действующих веществ может также из почвы попадать в растение через корневую систему (системное действие) благода-

ря тому, что место произрастания растения пропитывают жидкой композицией, или благодаря внесению активных субстанций в почву в твердой форме, например, в виде гранулята (обработка почвы). По одному из особенно предпочтительных способов смесь из соединений формул I и II может наноситься (в виде покрытия) на растительный материал, способный к размножению, т.е. на семена, клубни, плоды или какой-либо другой подобный материал, требующий защиты, этого достигают за счет того, что материал либо увлажняют или пропитывают жидкой композицией действующих веществ, либо покрывают слоем из твердой композиции. Кроме указанных, возможны также другие методы применения, такие, в частности, как целенаправленная обработка срезаемых частей растений или веток, служащих для размножения.

Средства обработки, т.е. содержащие смесь действующих веществ препараты, композиции или составы, готовят по известной методике, используя в этих целях, например, тщательное смешение и/или измельчение действующих веществ совместно с наполнителями или разбавителями, такими, как растворители, твердые носители, и при необходимости с поверхностно-активными соединениями (детергентами).

В качестве растворителей могут использоваться ароматические углеводороды, предпочтительно фракции C_8 - C_{12} , такие, например, как ксилоловые смеси или замещенные нафталины, эфиры фталевой кислоты, такие, как дибутил- либо диоктилфталат, алифатические углеводороды, такие, как циклогексан, или парафины, спирты и гликоли, а также их простые и сложные эфиры, как, например, монометиловый эфир этиленгликоля, кетоны, такие, как циклогексанон, сильно полярные растворители, такие, как N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид или диметилформамид, а также при необходимости эпоксицированные растительные масла либо соевое масло, или вода.

В качестве твердых носителей, например, для препаратов для опыливания или диспергируемых порошков, могут применяться кальцит, тальк, каолин, монтмориллонит или аттапульгит, тонкодисперсная кремниевая кислота или абсорбирующие полимеры. В качестве зернистых, адсорбирующих носителей гранулятов могут служить пемза, кирпичная крошка, сепиолит или бентонит, а в качестве несорбирующих носителей - например, кальцит или доломит.

В качестве поверхностно-активных соединений в зависимости от типаготавливаемых композиций действующих веществ могут использоваться неионогенные, катионоактивные и/или анионоактивные тензиды с хорошими эмульгирующими, диспергирующими и смачивающими свойствами. Под тензидами понимаются также смеси поверхностно-активных веществ.

Используемые обычно в технологии приготовления композиций поверхностно-активные вещества описаны в частности в следующих публикациях:

- "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Glen Rock, Нью-Джерси, 1988.

- M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", том I-III, Chemical Publishing Co., Нью-Йорк, 1980-1981

Приведенные ниже примеры служат для более подробного пояснения изобретения, причем

понятие "действующее вещество" означает смесь из R-металаксила формулы I и соединения формулы II, смешиваемых в определенном соотношении друг с другом

Смачивающийся порошок

	а)	б)	В
Действующее вещество [I II = 6 1(а), 7 2(б), 2 3 (в)]	28%	54%	75%
Na-лигнинсульфонат	5%	5%	-
Na-лаурилсульфат	3%	-	5%
Na-диизобутилнафталинсульфонат	-	6%	10%
Полиэтиленгликолевый эфир октилфенола (7-8 молей этиленоксида)	-	2%	-
Тонкодисперсная кремниевая кислота	5%	10%	10%
Каолин	59%	23%	-

Действующее вещество тщательно смешивают с добавочными компонентами и тонко измельчают в соответствующей мельнице. Таким путем получают порошки для опрыскивания, из которых разбавлением водой можно приготавливать суспензии в любой требуемой концентрации.

Эмульсионный концентрат	
Действующее вещество (I II = 7 3)	10%
Полиэтиленгликолевый эфир октилфенола (4-5 молей этиленоксида)	3%
Са-додецилбензолсульфонат	3%
Полигликолевый эфир касторового масла (35 молей этиленоксида)	4%
Циклогексанон	30%
Ксилоловая смесь	50%

Этот концентрат пригоден для мокрой обработки способного к размножению растительного материала. Из этого концентрата разбавлением водой можно приготавливать эмульсии с любой требуемой степенью разбавления, которые могут применяться для защиты растений.

Экструзионный гранулят	
Действующее вещество (I II = 4 1)	15%
Na-лигнинсульфонат	2 %
Карбоксиметилцеллюлоза	1 %
Каолин	82%

Действующее вещество смешивают с добавочными компонентами, измельчают и увлажняют водой. Эту смесь экструдуют и затем сушат в токе воздуха.

Гранулят в оболочке	
Действующее вещество (I II = 5 3)	8%
Полиэтиленгликоль (МВ 200)	3%
Каолин	89%
(МВ = молекулярный вес)	

Тонкоизмельченное действующее вещество равномерным слоем наносят в соответствующей мешалке на увлажненный полиэтиленгликолем каолин. Таким путем получают беспылевый гранулят в оболочке.

Суспензионный концентрат	
Действующее вещество (I II III = 6 1 10)	34%

Пропиленгликоль	10%
Полиэтиленгликолевый эфир нонилфенола (15 молей этиленоксида)	6%
Na-лигнинсульфонат	10%
Карбоксиметилцеллюлоза	1 %
Силиконовое масло (в виде 75%-ной водной эмульсии)	1%
Вода	38%

Тонкоизмельченное действующее вещество тщательно смешивают с добавочными компонентами до получения гомогенной смеси. Таким путем получают суспензионный концентрат, из которого разбавлением водой могут быть приготовлены суспензии с любой степенью разбавления. Такими разбавленными композициями опрыскиванием, поливом либо окутанием в них можно обрабатывать живые растения или семенной материал и защищать их от поражения микроорганизмами.

Биологические примеры

Синергический эффект при применении фунгицидов достигается всегда в тех случаях, когда фунгицидное действие комбинации активных веществ превышает простое суммарное действие компонентов, используемых индивидуально.

Ожидаемый эффект Е для заданной комбинации действующих веществ, например, двухкомпонентных фунгицидов, соответствует так называемой формуле Колби и может быть рассчитан следующим образом (см. COLBY, LR "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, стр. 20-22, 1967) (LIMPEL и др., 1062 "Weeds control by certain combinations, Proc. NEWCL, том 16, стр. 48-53).

(мг а с /л = миллиграмм активной субстанции на литр или кратные этим значения).

Х означает эффект (в %), достигаемый за счет фунгицида I при р мг а с /л,

Y означает эффект (в %), достигаемый за счет фунгицида II при q мг а с /л,

Е означает ожидаемый эффект действия фунгицидов I+II при р + q мг а с /л применяемого количества (суммарное действие), следовательно, по формуле Колби

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

И если достигаемый фактический эффект (О) выше ожидаемого, то это значит, что комбинация по своей эффективности превосходит простое суммарное действие слагаемых, т.е. имеет место синергический эффект

Такие эффекты наблюдают при применении смесей из металаксила (с высоким содержанием R-энантиомера) и флудиоксонила. Скорость распада такой смеси в почве, в зависимости от типа последней, превышает этот показатель у смеси из рацемического металаксила и флудиоксонила в два-четыре раза

Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
