



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46734 (13) C2

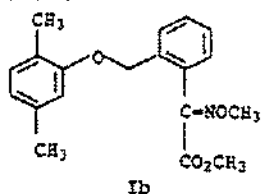
(51) 6 A01N47/14//((A01N47/14,37:50)

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

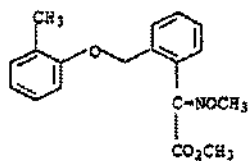
(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ШКІДЛИВИМИ ГРИБАМИ

1

(21) 97010106
(22) 23 05 1995
(24) 17 08 2002
(86) PCT/EP95/01953, 23 05 1995
(31) P 44 20 277 6
(32) 10 06 1994
(33) DE
(46) 17 08 2002, Бюл. № 6, 2002 р.
(72) Аммерманн Еберхард, DE, Лоренц Гизелла, DE, Маттес Дтрх, DE, Шелбергер Клаус, DE, Хампель Манфред, DE
(73) БАСФ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО, DE
(56) EP, A, 0 254 426, 1998 EP, A, 0 253 213, 1988 GB, A, 2 287 644, 1993
(57) 1 Фунгицидная смесь, включающая оксимовый эфир сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia или Ib



Ib



Ia

и дитиокарбамат (II), выбранный из группы, включающей

- марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (цинковый комплекс) (IIa),
- марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (IIb),
- цинкаммиакат-этиленбис(дитиокарбамат) (IIc) и
- цинк-этиленбис(дитиокарбамат) (IId)

в синергически эффективном количестве

2 Фунгицидная смесь по п. 1, содержащая оксимовый эфир сложного эфира карбоновой кислоты

2

формулы Ia или Ib по п. 1 и марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (цинковый комплекс) (IIa)

3 Фунгицидная смесь по п. 1, содержащая оксимовый эфир сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia или Ib по п. 1 и марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (IIb)

4 Фунгицидная смесь по п. 1, содержащая оксимовый эфир сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia или Ib по п. 1 и цинкаммиакат-этиленбис(дитиокарбамат) (IIc)

5 Фунгицидная смесь по п. 1, содержащая оксимовый эфир сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia или Ib по п. 1 и цинкаммиакат-этиленбис(дитиокарбамат) (IId)

6 Фунгицидная смесь по п. 1, отличающаяся тем, что соотношение по массе между соединением II и соединением I составляет 50:1-2:1

7 Способ борьбы с вредоносными грибами, отличающийся тем, что грибы, среду их обитания или растения, семена, почву, площади, материалы или помещения, требующие защиты от поражения грибами, обрабатывают соединением формулы I по п. 1 и соединением формулы II по п. 1, причем соединения I и II применяют в синергически эффективных количествах

8 Способ по п. 7, отличающийся тем, что соединение I по п. 1 и соединение II по п. 1 применяют для одновременной обработки совместно или раздельно

9 Способ по п. 7, отличающийся тем, что грибы, среду их обитания или растения, семена, почву, площади, материалы или помещения, требующие защиты от поражения грибами, обрабатывают соединением формулы I по п. 1 в количестве от 0,005 до 0,5 кг/га

10 Способ по п. 7, отличающийся тем, что грибы, среду их обитания или растения, семена, почву, площади, материалы или помещения, требующие защиты от поражения грибами, обрабатывают соединением формулы II по п. 1 в количестве от 0,1 до 10 кг/га

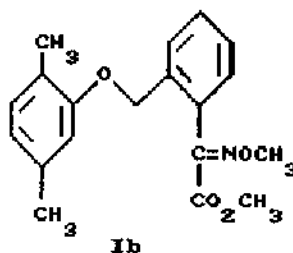
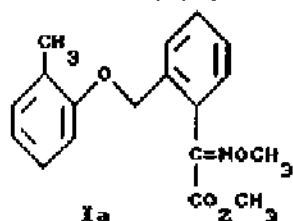
(13) C2

(11) 46734

(19) UA

Изобретение относится к фунгицидной смеси, содержащей синергически эффективное количество

а) оксимового эфира сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia или Ib



и б) дитиокарбамата (II), выбранного из группы, включающей
марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (цинковый комплекс) (IIa)
марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (IIb),
цинкаммиакат-этиленбис(дитиокарбамат) (IIc)
и
цинк-этиленбис(дитиокарбамат) (IId)

Изобретение относится, кроме того, к способу борьбы против вредоносных грибов с помощью смесей из соединений I и II и к применению соединений формулы I и соединений II для приготовления таких смесей

Соединения формулы I (соответственно формул Ia и Ib), их получение и эффективность по отношению к вредоносным грибам известны и существующих публикаций (см европейскую заявку EP-A 253213)

Также известны дитиокарбаматы II (IIa общепринятое наименование Mancozeb патент США 3379610, IIb общепринятое наименование Maneb, патент США 2504404 IIc бывшее общепринятое наименование Metiram, патент США 3248400, IId общепринятое наименование Zeneb, патент США 2457674), их получение и эффективность по отношению к вредоносным грибам

С учетом необходимости снижения применяемых количеств известны соединений и расширения спектра и действия в основу настоящего изобретения была положена задача получить смеси которые при снижении общего количества применяемых для обработки действующих веществ могли бы обеспечить повышение эффекта их действия против вредоносных грибов (синергические смеси)

В соответствии с этой задачей был разработан состав смесей, определение которых приведено выше Кроме того, было установлено, что при одновременном совместном или раздельном применении соединений I и соединений II либо при последовательном применении соединений I и соединений II можно существенно повысить эффективность борьбы против вредоносных грибов, чем этого можно достигнуть при применении отдельных соединений без их взаимодействия

Соединения формулы I касательно двойной связи C = X могут быть представлены в E- или Z-конфигурации (по отношению к группировке карбонокислотная функция) В соответствии с этим указанные соединения могут применяться в смеси согласно изобретению соответственно в виде чистого E- или Z-изомера, либо в виде смеси E/Z-изомеров Предпочтительное применение находит смесь E/Z-изомеров или E-изомер, причем особенно предпочтителен E-изомер

При приготовлении смесей целесообразно применять чистые действующие вещества I и II, к которым при необходимости можно добавлять другие действующие вещества против вредоносных грибов или других вредителей, таких, как на-

секомые, паукообразные или нематоды или также гербицидные или росторегулирующие действующие вещества или удобрения

Смеси из соединений I и II соответственно одновременное совместное либо раздельное применение соединений I и II отличается исключительно высокой эффективностью против широкого спектра фитопатогенных грибов, прежде всего и класса Ascomyceten и Basidiomyceten. Они обладают частично системным действием и могут, поэтому применяться в качестве фунгицидов для обработки листьев и в качестве почвенных фунгицидов

Особое значение они имеют для борьбы многочисленными грибами, поражающими культурные растения, такие, как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцы, бобовые и тыквенные), ячмень, травы, овес, кофе, кукуруза, плодово-ягодные культуры, рис, рожь, соя, виноград, пшеница, декоративные растения, сахарный тростник, а также поражающими семена многих культур

В первую очередь они пригодны для борьбы со следующими фитопатогенными грибами: *Erysiphe graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных, *Podosphaera leucotricha* на яблоневых, *Uncinula necator* на виноградной лозе, виды *Russinia* на зерновых, виды *Rhizoctonia* на хлопчатнике и дернине, виды *Ustilago* на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоневых, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria nodorum* на пшенице, *Botrytis cinerea* (серая гниль) на землянике и виноградной лозе, *Cercospora arachidicola* на земляном орехе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, *Rhynchospora oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на виноградной лозе, виды *Alternaria* на овощных и плодовых культурах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium* на различных культурах

Кроме того, они могут применяться для защиты материалов (например, для защиты древесины), в частности от поражения грибом *Paecilomyces variotii*

Соединения I и II могут применяться для одновременной обработки совместно либо раздельно или для последовательной обработки, причем последовательность такого раздельного применения указанных соединений в принципе не оказывала никакого воздействия на положительный конечный результат

Соединения I и II применяют обычно в соотношении по массе в пределах от $50 : 1$ до $2 : 1$, предпочтительно от $40 : 1$ до $1,8 : 1$ прежде всего от $30 : 1$ до $1,8 : 1$ (II : I)

Применяемые количества смесей согласно изобретению в зависимости от того какой эффект хотят получить, составляют для соединений I $0,005 - 0,5 \text{ кг/га}$ предпочтительно $0,01 - 0,5 \text{ кг/га}$, прежде всего $0,01 - 0,3 \text{ кг/га}$. Применяемые количества соединений II составляют соответственно $0,1 - 10 \text{ кг/га}$ предпочтительно $0,5 - 5 \text{ кг/га}$, прежде всего $1 - 4 \text{ кг/га}$

При обработке семенного материала применяемые количества смеси составляют, как прави-

ло, $0,001 - 100 \text{ г/кг}$ семян предпочтительно $0,01 - 50 \text{ г/кг}$, прежде всего $0,01 - 10 \text{ г/кг}$

При необходимости борьбы с вредоносными фитопатогенными грибами поражающими растения, раздельную или совместную обработку соединениями I и II либо смесями этих соединений осуществляют опрыскиванием или опыливанием семян, растений или почвы, причем эту обработку проводят до либо после посева растений или до либо после всхода растений

Из фунгицидных синергических смесей согласно изобретению, соответственно соединений I и II могут приготавливаться, например, предназначенные для непосредственного опрыскивания растворы порошки и суспензии или высокопроцентные водные, масляные или какие-либо другие суспензии, дисперсии, эмульсии, масляные дисперсии, пасты, препараты для опыливания, для опудривания или грануляты, которые применяют для обработки самыми разными методами, такими, как опрыскивание, мелкокапельное опрыскивание, опыливание, опудривание или полив. Методика обработки и используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение смеси по изобретению

Композиции приготавливают по обычной методике, например, добавлением растворителей и/или наполнителей. Обычно в композиции вводят добавки инертных вспомогательных средств, таких, как эмульгаторы или диспергаторы

В качестве поверхностно-активных веществ могут использоваться соли щелочных и щелочно-земельных металлов и аммониевые соли ароматически сульфоновых кислот, например, пигнинсульфоновой кислоты, фенолсульфоновой кислоты, нафталинсульфоновой кислоты и дибутилнафталинсульфоновой кислоты, а также жирных кислот, алкил- и алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты, лаурилэфирсульфаты, сульфаты жирных спиртов, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов или гликолевых эфиров жирных спиртов, продукты конденсации сульфированного нафталина и его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфоновых кислот с фенолом и формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфеноловый эфир, этоксилированной изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенол-полигликолевый эфир или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты жирного спирта и этиленоксида, этоксилированное касторовое масло, простой полиоксиэтиленалкиловый эфир или полиоксипропилен, ацетат полигликолевого эфира лаурилового спирта, сложные сорбитовые эфиры, отработанный лигнинсульфитный щелок или метилцеллюлоза

Порошковые препараты, препараты для опыливания и опудривания могут изготавливаться путем смешения либо совместного измельчения соединений I и II или смеси этих соединений с твердым наполнителем

Грануляты, например, грануляты в оболочке, импрегнированные грануляты или гомогенные грануляты обычно получают связыванием дейст-

вующего вещества или действующих веществ с твердым наполнителем. В качестве наполнителей соответственно твердых носителей могут использоваться, например, минеральные земли, такие, как силикагель, кремниевые кислоты, кизельгуры, силикаты, тальк каолин, известняк, известь, мел, болус лесс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния, измельченные синтетические вещества, а также удобрения, как, например сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины и растительные продукты, такие, как мука зерновых, муки и древесной коры, древесная мука и мука и ореховой скорлупы, целлюлозные порошки и другие твердые наполнители.

Композиции содержат, как правило, от 0,1 до 95 мас %, предпочтительно от 0,5 до 90 мас % одного из соединений I или II соответственно смеси из соединений I и II. Действующие вещества применяют при этом со степенью чистоты 90 - 100% предпочтительно 95 - 100% (согласно спектр ЯМР или ЖХВ-Д).

Принцип применения соединений I или II, соответственно их смесей или соответствующих композиций состоит в том, что вредоносные грибы, а также растения, семена, почву, площади, материалы или помещения, требующие защиты от поражения грибами, обрабатывают фунгицидно-эффективным количеством смеси либо соответствующим количеством соединений I и II, используя последние для раздельной обработки. Такую обработку можно проводить как до, так и после поражения вредоносными грибами.

Ниже представлены примеры, иллюстрирующие синергическое действие смесей согласно изобретению против вредоносных грибов.

Фунгицидная эффективность соединений и смесей по изобретению была подтверждена в ходе проведения следующих опытов.

Из действующих веществ раздельно либо совместно приготавливали 20%-ную эмульсию в смеси из 70 мас % циклогексанона, 20 мас % Ne-kanil ® LN (Lutensol ® AP6, смачивающий агент эмульгирующим и диспергирующим действием на основе этоксилированных алкилфенолов) и 10 мас % Emulphor ® EL (Emulan ® EL, эмульгатор на основе этоксилированных жирных спиртов) и разбавляли водой в соответствии требуемой концентрацией.

Оценку результатов производили, фиксируя степень поражения поверхности листьев, в процентах.

На основе этих процентных данных путем пересчета определяли коэффициенты полезного действия. Ожидаемые коэффициенты полезного действия смесей действующих веществ рассчитывали по формуле Колби [см. R. S. Colby, Weeds 15: 20 - 22 (1967)] и сравнивали с фактическими коэффициентами полезного действия.

Формула Колби

$$E = x + y - xy/100,$$

где E означает ожидаемый коэффициент полезного действия, выраженный в % по отношению к необработанному контролю при использовании смеси из действующих веществ A и B в концентрациях a и b,

x означает коэффициент полезного действия, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании действующего вещества A в концентрации a,

y означает коэффициент полезного действия, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании действующего вещества B в концентрации b.

При коэффициенте полезного действия 0 степень поражения обработанных растений соответствует этому показателю на необработанных контрольных растениях, при коэффициенте полезного действия 100 поражение обработанных растений отсутствовало.

A Действие против *Plasmopara viticola* (ложная мучнистая роса винограда).

Горшечные растения винограда (сорт "Mueller Thurgau") интенсивно опрыскивали композицией действующих веществ. Через 8 дней растения опрыскивали взвесью зооспор гриба *Plasmopara viticola*, после чего растения выдерживали в течение 48 часов при 24°C и влажности воздуха 100%. Затем опытные растения помещали на 5 дней при температуре 20 - 30°C в теплицу. Перед оценкой результатов растения повторно выдерживали в течение 16ч при высокой влажности воздуха. Оценку производили визуально по нижней поверхности листьев (табл. 1).

B Действие против *Phytophthora infestans* (фитофтора).

Листья растений томатов (сорт "Grosse Fleischomate") сначала обрабатывали водной композицией действующих веществ. Через приблизительно 48ч растения инфицировали взвесью зооспор *Phytophthora infestans*. Затем обработанные таким путем растения инкубировали в течение 6 дней при температуре 16 - 18°C и относительной влажности воздуха 100%. После этого выявляли степень развития грибов (табл. 2).

Таблица 1

Действующее вещество	Применяемое количество [част./млн]	Коэффициент полезного действия [%]
-/-*	-	0
Ia	31	48
Ia	8	0
Iic	310	80
Iic	80	48
Смесь [применяемое]	Коэффициент полезного действия	Коэффициент полезного действия

9	46734	10
количество]	[фактический]	[расчетный]
Ia + IIc 31 + 310	100	90
Ia + IIc 8 + 80	95	48

Степень поражения необработанного контроля 77%

Таблица 2

Действующее вещество	Применяемое количество [част /млн]	Коэффициент полезного действия [%]
- / - *	-	0
Ia	8	70
Ia	4	40
IIc	80	85
IIc	40	79
Смесь [применяемое количество]	Коэффициент полезного действия [фактический]	Коэффициент полезного действия [расчетный]
Ia + IIc 8 + 80	100	95
Ia + IIc 4 + 40	94	88

Степень поражения необработанного контроля 34%

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71