



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48137 (13) C2

(51) 6 A01N47/34,37/50

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

(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ ЗІ ШКІДЛИВИМИ ГРИБАМИ

1

2

(21) 97010109

(22) 27 05 1995

(24) 15 08 2002

(86) PCT/EP95/02027, 27 05 1995

(31) P 44 20 279 2

(32) 10 06 1994

(33) DE

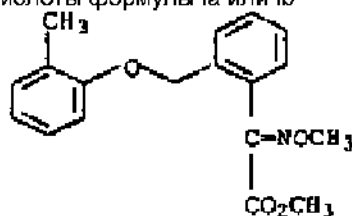
(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Аммерманн Еберхард, DE, Лоренц Гизелла, DE, Маллес Дітріх, DE, Шелбергер Клаус, DE, Хампель Манфред, DE

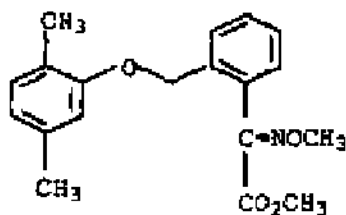
(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(56) GB 2267644 A, 15 12 93

(57) 1 Фунгіцидна суміш, що містить синергистически ефективне кількість а) оксимового ефіра сполученого ефіра карбонової кислоти формули Ia або Ib



Ia



Ib

и

б) 1-(2-ціано-2-метоксиіміноацетил)-3-етилмочевини формули II  
$$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{-NHCONH-CO-C(CN)=NOCH}_3$$

2 Фунгіцидна суміш по п 1, що відрізняється тим, що вона містить синергистически ефективне кількість оксимового ефіра сполученого ефіра карбонової кислоти формули Ia, відповідно Ib по п 1, 1-(2-ціано-2-метоксиіміноацетил)-3-

етилмочевини формули II і дитіокарбамат (III), вибраний з групи, що включає марганецетилєнбіс(дитіокарбамат) (цинковий комплекс) (IIIa),

марганецетилєнбіс(дитіокарбамат) (IIIb), цинкамміакатетилєнбіс (дитіокарбамат) (IIIc) і цинкетилєнбіс (дитіокарбамат) (IIId)

3 Фунгіцидна суміш по п 1 або 2, що відрізняється тим, що масове співвідношення між з'єднанням формули Ia, відповідно Ib і з'єднанням формули II становить 10:1 - 0,1:1

4 Фунгіцидна суміш по п 2, що відрізняється тим, що масове співвідношення між з'єднанням формули Ia, відповідно Ib і з'єднанням III становить від 1:50 до 1:1,5

5 Спосіб боротьби з шкідливими грибами, що відрізняється тим, що гриби, серед їх місця проживання або рослини, насіння, ґрунт, площі, матеріали або приміщення, що потребують захисту від ураження грибами, обробляють синергистически ефективним кількістю з'єднання формули Ia, відповідно Ib по п 1 і з'єднанням формули II по п 1

6 Спосіб по п 5, що відрізняється тим, що додатково застосовують дитіокарбамат III по п 2 в синергистически ефективній кількості

7 Спосіб по п 5 або 6, що відрізняється тим, що з'єднання формули Ia, відповідно Ib по п 1 і з'єднання формули II по п 1 застосовують разом або окремо для одночасної обробки або послідовно

8 Спосіб по п 5 або 6, що відрізняється тим, що гриби, серед їх місця проживання або рослини, насіння, ґрунт, площі, що потребують захисту від ураження грибами, обробляють з'єднанням формули Ia, відповідно Ib по п 1 в кількості від 0,01 до 0,5 кг/га

9 Спосіб по п 5, що відрізняється тим, що гриби, серед їх місця проживання або рослини, насіння, площі, що потребують захисту від ураження грибами, обробляють з'єднанням формули II по п 1 в кількості від 0,01 до 0,5 кг/га

10 Спосіб по п 6, що відрізняється тим, що дитіокарбамат III застосовують в кількостях від 2:1 до 50:1 в перерахунок на з'єднання формули I

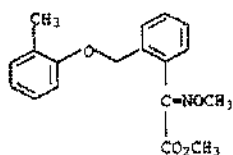
(13) C2

(11) 48137

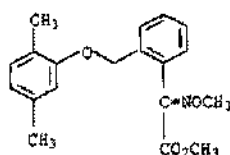
(19) UA

Настоящее изобретение относится к фунгицидной смеси, содержащей синергистически эффективное количество

а) оксимового эфира сложного эфира карбоновой кислоты формулы 1a или 1b

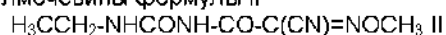


1a



1b

и б) 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этилмочевину формулы II



Кроме того, изобретение относится к фунгицидной смеси, содержащей в дополнение к оксимовому эфиру сложного эфира карбоновой кислоты формулы I (соответственно 1a или 1b) и 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этилмочевине формулы II дитиокарбонат III, выбранный из группы, включающей

- марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (цинковый комплекс) (IIIa),
- марганец-этиленбис(дитиокарбамат) (IIIb),
- цинкаммиакат-этиленбис(дитиокарбамат) (IIIc) и
- цинк-этиленбис(дитиокарбамат) (IIId), в синергистически эффективном количестве

Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с вредоносными грибами с помощью смесей соединений формул I и II, соответственно смесей соединений I, II и III и к применению соединения формулы I, соединения формулы II и соединений III для приготовления таких смесей

Соединения формул 1a и 1b, их получение и их эффективность по отношению к вредоносным грибам известны из существующих публикаций (см европейскую заявку 253213)

Также известны соединения формулы II (см патент США US-A 3957847, общепринятое наименование Сумоханил), их получение и их эффективность по отношению к вредоносным грибам

Дитиокарбаматы III также известны (IIIa общепринятое наименование Mancozeb, патент США 3379610, IIIb общепринятое наименование Maneb, патент США 2504404, IIIc бывшее общепринятое наименование Metiram, патент США 3248400, IIId общепринятое наименование Zineb, патент США 2457674)

С учетом необходимости снижения применяемых количеств известных соединений и расширения спектра их 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 (синергистические 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, соответственно соединений I, II и III либо при последовательном применении соединений I и соединений II и при необходимости соединений III можно существенно повысить эффективность борьбы против вредоносных грибов, чем этого можно достигнуть при применении отдельных соединений без их взаимодействия

Соединения формул I и II касательно двойной связи C=N 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 либо в виде чистого E- или Z-изомера, либо в виде смеси E/Z-изомеров Предпочтительное применение находит соответственно смесь E/Z-изомеров или E-изомер, причем для соединения формулы I особенно предпочтителен E-изомер

Соединение формулы II в силу основного характера NH-группировки обладает способностью образовывать с неорганическими или органическими кислотами либо с ионами металлов соли или аддукты

Примерами неорганических кислот являются галогенводородные кислоты, такие, как фтористый водород, хлористый водород, бромистый водород и йодистый водород, серная кислота, фосфорная кислота и азотная кислота

В качестве органических кислот могут рассматриваться среди прочих, например, муравьиная кислота, угольная кислота, и алкановые кислоты, такие, как уксусная кислота, трифторуксусная кислота, трихлоруксусная кислота и пропионовая кислота, а также гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота, коричная кислота, щавелевая кислота, алкилсульфоновые кислоты (сульфокислоты с прямоцепочечными либо разветвленными алкильными остатками с 1 - 20 атомами углерода), арилсульфоновые кислоты либо арилдисульфоновые кислоты (ароматические остатки, такие, как фенил и нафтил, несущие одну или две сульфокислотные группы), алкилфосфоновые кислоты (фосфоновые кислоты с прямоцепочечными либо разветвленными алкильными остатками с 1 - 20 атомами углерода), арилфосфоновые кислоты либо арилдифосфоновые кислоты (ароматические остатки, такие, как фенил и нафтил, несущие одну или две фосфорокислотные группы), причем алкильные, соответственно арильные остатки

могут нести еще и другие заместители, как, например, п-толуолсульфоновая кислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-фенокси-бензойная кислота, 2-ацетоксибензойная кислота и т.д.

В качестве ионов металлов могут рассматриваться прежде всего ионы элементов второй главной группы, прежде всего кальция и магния, третьей и четвертой главных групп, прежде всего алюминия, олова и свинца, а также с первой по восьмую побочных подгрупп, прежде всего хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и других. Особенно предпочтительны ионы металлов элементов побочных подгрупп четвертого периода. При этом металлы могут быть представлены с различной, соответствующей им валентностью.

При приготовлении смесей целесообразно применять чистые действующие вещества формул I и II, к которым при необходимости можно добавлять другие действующие вещества против вредоносных грибов или других вредителей, таких, как насекомые, паукообразные или нематоды, или также гербицидные или росторегулирующие действующие вещества или удобрения.

Смеси из соединений формул I и II, соответственно одновременное совместное либо раздельное применение соединений I и II отличаются исключительно высокой эффективностью против широкого спектра фитопатогенных грибов, прежде всего из 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 с многочисленными грибами, поражающими различные 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 следующим 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, *Pyricularia 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 *Raecium varietii*.

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

Соединения формул I и II применяют обычно в соотношении по массе в пределах от 10:1 до 0,1:1, предпочтительно от 5:1 до 0,2:1, прежде всего от 3:1 до 1:1.

Соединения I и III применяют обычно в соотношении по массе от 1:30 до 1:2, предпочтительно от 1:40 до 1:1,8, прежде всего от 1:30 до 1:1,3.

Применяемые количества смесей согласно изобретению в зависимости от того, какой эффект хотят получить, составляют от 0,01 до 3 кг/га, предпочтительно от 0,1 до 1,3 кг/га, прежде всего от 0,1 до 1,0 кг/га. Для соединений формулы I нормы расхода составляют при этом 0,01 - 0,3 кг/га, предпочтительно 0,03 - 0,3 кг/га, прежде всего 0,03 - 0,4 кг/га. Соединения формулы II применяют в тех же количествах, т.е. соответственно 0,01 - 0,3 кг/га, предпочтительно 0,03 - 0,3 кг/га, прежде всего 0,03 - 0,4 кг/га.

Нормы расхода соединений III составляют, как правило, 0,1 - 10 кг/га, предпочтительно 0,3 - 3 кг/га, прежде всего 1 - 4 кг/га.

При обработке семенного материала нормы расхода смеси составляют, как правило, от 0,001 до 30 г/кг семян, предпочтительно от 0,01 до 10 г/кг, прежде всего от 0,01 до 8 г/кг.

При необходимости борьбы с фитопатогенными вредоносными грибами, поражающими растения, раздельную или совместную обработку соединениями формул I и II либо смесями соединений I, II и при необходимости III 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 синергистических смесей согласно изобретению, соответственно соединений формул I, II и при необходимости III 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 щелочноземельных металлов и аммониевые соли ароматических сульфоновых кислот, например, лигнинсульфоновой 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 сульфоновых кислот с фенолом и формальдегидом,

полиоксиэтиленоктилфеноловый эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенолполигликолевый 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, II и при необходимости III или смеси соединений формул I и II, соответственно соединений I, II и III с твердым наполнителем.

Грануляты, например, грануляты в оболочке, импрегнированные грануляты или гомогенные грануляты обычно получают связыванием действующего 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, мука из древесной коры, древесная мука и мука из 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 формул I, II или III, соответственно смеси из соединений I и II. Действующие вещества применяют при этом со степенью чистоты 90 - 100%, предпочтительно 95 - 100% (согласно спектру ЯМР или ЖХВД).

Принцип применения соединений формул I, II

или III, 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 синергистическое 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 % Nekanil® LN (Lutensol® AP6, смачивающий агент с 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 с 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.

Действующее вещество	Применяемое количество [част./млн.]	Коэффициент полезного действия [%]
-/-*	-	0
1a	31	48
1a	16	22
11	31	0
11	16	0
Смесь [применяемое количество]	Коэффициент полезного действия [фактический]	Коэффициент полезного действия [расчетный]
1a+11 31+31	80	48
1a+2 16+16	48	22

\* Степень поражения необработанного контроля 77%

---

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