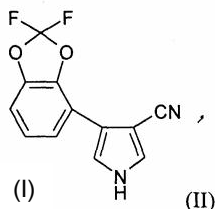


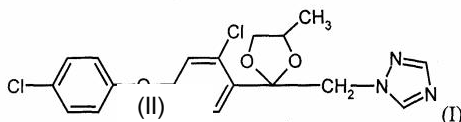
Настоящее изобретение относится к бактерицидным средствам с синергически возрастающим действием против болезней растений и против поражения микроорганизмами на растительном материале для размножения или на другом растительном или животном материале и к способу применения таких смесей, особенно для протравливания семян.

Изобретение относится особенно к борьбе или к предупреждению болезней при возделывании зерновых культур.

Было найдено, что комбинация активного вещества 1), 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодиоксол-7-ил)-1Н-пиррол-3-карбонитрила формулы I



с активным веществом 11)- 1-{2-[2-хлор-4-(4-хлорфенокси)-фенил]-4-метил-1,3-диоксолан-2-илметил}-1Н-1,2,4-триазола формулы II



или с одной из их солей приводит к синергически возрастающей активности при борьбе или предупреждении болезней растений.

Соединение формулы I описывают в европейском патенте А-206999 как противогрибковое активное вещество. Оно отличается прежде всего как контактный противогрибковый препарат.

Соединение формулы II описано как противогрибковое активное вещество в заявке на патент Великобритании 2.098.607. Действие этого производного триазола основывается на торможении биосинтеза эргостерина.

Упомянутые соли соединения формулы II можно получать превращением основания с кислотами.

Среди кислот, которые можно применять для получения солей формулы II, следует назвать: галогид-водородную кислоту, такую как фтористоводородную кислоту, хлористоводородную кислоту, бромистоводородную кислоту или йодистоводородную кислоту, а также серную кислоту, фосфорную кислоту, азотную кислоту, и органические кислоты, как уксусную кислоту, трифторуксусную кислоту, трихлоруксусную кислоту, пропионовую кислоту, гликолевую кислоту, тиоциановую кислоту, молочную кислоту, янтарную кислоту, лимонную кислоту, бензойную кислоту, коричную кислоту, щавелевую кислоту, муравьиную кислоту, бензолсульфокислоту, р-толуолсульфокислоту, метансульфокислоту, салициловую кислоту, р-аминосалициловую кислоту, 2-феноксибензойную кислоту, 2-ацетоксибензойную кислоту или 1,2-нафталин-дисульфокислоту.

Понятие соли включает также металлические комплексы основного вещества II. Эти комплексы состоят из лежащей в основе органической молекулы и неорганической или органической соли металла, например, из галогенидов, нитратов, сульфатов, фосфатов, ацетатов, трифторацетатов, трихлорацетатов, пропионатов, тартратов, сульфонов, салицилатов, бензоатов и т.д. элементов второй основной группы, таких как кальций и магний, и третьей и четвертой основной группы, таких как алюминий, олово или свинец, а также от первой до восьмой подгруппы, таких как хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и т.д. Предпочитают элементы подгрупп 4-го периода. При этом металлы могут существовать в различных подходящих им валентностях. Металлические комплексы могут быть одно- или многоядерными, т.е. они могут содержать одну или несколько частей молекулы в качестве лиганд.

Специалисту известно, что действие противогрибкового активного вещества можно в значительной степени повышать или расширять добавкой другого фунгицида с различным спектром действия.

Но неожиданно было найдено, что комбинация активных веществ I и II приводит к совершенно неожиданному высокому увеличению действия против грибов в семенах и в почве. Достигнутое комбинацией по изобретению повышение действия несомненно выше, чем активность, ожидаемая присоединением действия обоих отдельных компонентов, это означает, что активность синергически повышается.

Настоящее изобретение делает возможным протравливание семян с меньшими количествами биоцидов, чем это было известно раньше, и представляет тем самым существенное обогащение техники.

Изобретение относится не только к применению смесей вещества I и II на семенах, но также к нанесению отдельных чистых активных веществ непосредственно.

Благоприятными соотношениями активных веществ смеси являются следующие: I : II = 10 : 1 до 1 : 100, особенно I : II = 5 : 1 до 1 : 60 и совершенно особенно I : II = 3 : 1 до 1 : 12. Другие выгодные соотношения компонентов смеси следующие: I : II = 5 : 2 до 2 : 5, или 3 : 5, 1 : 1, 3 : 20, 3 : 40.

Комбинация активных веществ I и II по изобретению дает полезное контактное действие, а также систематическое и продолжительное действие при борьбе с болезнями растений на семенах и в почве. Благодаря комбинациям согласно изобретению разрушаются микроорганизмы на материале в процессе хранения и на материале для размножения, особенно на семенах, и находящиеся в стадии развития растения защищают от воздействия микроорганизмов в почве.

Смеси по изобретению являются активными против фитопатогенных грибов, которые принадлежат к следующим классам: Ascomycetes (напр. семейства Erysiphe, Sclerotinia, Monilinia, споры гельминтов [=Drechslera], Mycosphaerella, Pyrenophora) Basidiomycetes (напр., семейства Puccinia, Tilletia, Rhizoctonia); Fungi imperfecti (напр., семейства Gerlachia [=Fusarium], Septoria, Phoma, Alternaria). Комбинации по изобретению являются особенно эффективными при обработке семян (плод, клубень, зерна), при этом особенно ярко выражено действие против Gerlachia nivalis [=Fusarium nivale] на пшенице. Однако они применяются также для прямой обработки почвы или других растений. Они имеют хорошую совместимость с растением и не вызывают опасений с точки зрения экологии.

При применении смеси согласно изобретению обычно используют вместе с традиционными в рецептурной технике вспомогательными средствами. Активные вещества формул I и II перерабатывают известным образом в эмульсионные концентраты, способные к нанесению пасты, непосредственно распыляемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, смачивающие порошки, растворимые порошки, средства для опыления, грануляты, а также в капсулы напр., в полимерных веществах. Способы применения, как разбрызгивание, распыление, опыливание, разбрасывание, обмазывание или разливание и форму средства приспособляют к целям, к которым стремятся, и к данным условиям. Благоприятные нормы расхода составляет обычно от 0,0005 максимально до 0,5 кг, особенно от 0,001 кг активного вещества I и II на 100 кг защищаемого материала. Однако условия нанесения зависят весьма значительно от свойства (размер поверхности, консистенция, содержание влаги) материала и от влияний окружающей среды.

Под хранящимися на складе и имеющимися в запасе материалами, которые можно защищать при помощи смеси согласно изобретению, и особенно под материалом для размножения, под специальным семенным материалом, в рамках настоящего изобретения понимают растительные и/или животные природные вещества и продукты их последующей обработки, которые следует делать способными для хранения в течение более длительного времени, так, например, названные ниже и взятые из природного жизненного цикла растения и их части (стебель, листья, клубни, семена, плоды, зерна), которые существуют в свежесобранном состоянии или в форме последующей обработки (предварительная сушка, увлажнение, измельчение, размол, прессование, поджаривание и т.д.). Сюда относится также защита деловой древесины, будь то в форме сырьевого лесоматериала (строительный лесоматериал, опоры линии, крестовины) или в форме готовых конструкций (мебель, изделие из древесины). Далее, сюда относятся природные продукты животного происхождения, которые следует делать способными для хранения, напр., кожи, меха, волосы и т.п.

Растительными целевыми культурами в рамках этого изобретения считаются, например, следующие виды растений: зерновые культуры (пшеница, ячмень, рожь, овес, рис, сорго, кукуруза и родственные культуры); свекла (сахарная свекла и кормовая свекла); бобовые: (бобы, чечевица, соя, горох); масличные культуры: (рапс, горчица, мак, подсолнечник); огуречные растения: (огурцы, тыква, дыни); волокнистые растения: (хлопок, лен); сорта овощей: (салат, кочанный, виды капусты, шпинат, морковь, лук, томаты, картофель, красный стручковый перец); декоративные растения: (тюльпаны, колокольчики, далии, хризантемы и другие цветы), а также пряные травы и их семена.

Предпочтительный способ для нанесения смеси согласно изобретению заключается в опрыскивании или смачивании растительного материала в результате жидкой обработки или в перемешивании растительного материала с твердыми активными веществами. Эти способы консервирования являются частью настоящего изобретения, разным образом обработанная этой смесью из активных веществ I и II древесина или хранящийся на складе и в запасе материал или материал для размножения. Последнее понятие материал для размножения включает генеративный растительный материал, такой как семена, и вегетативный растительный материал, как черенки и клубни (напр., картофель).

Активные вещества формул I и II применяют согласно изобретению в форме составов и их можно использовать в случае необходимости вместе с другими обычными в рецептурной технике носителями, поверхностно-активными веществами или другими ускоряющими нанесение добавками.

Подходящие носители и добавки могут быть твердыми или жидкими и соответствуют целесообразным в рецептурной технике веществам, таким как например, природные или регенерированные минеральные вещества, растворители, диспергаторы, смачиватели, активаторы сцепления, сгустители, связующие вещества или удобрения.

Предпочтительным способом для нанесения смеси активных веществ формул I и II или (агро) химического средства, которое содержит эти активные вещества, является нанесение на листовую систему (нанесение на листья). При этом число нанесений и норма расхода зависят от степени поражения для соответствующего возбудителя (вид грибка). Но смесь активных веществ через почву может поступать через корни в растение (систематическое действие), причем место расположения растения пропитывают жидким препаратом или вещества в твердой форме вносят в почву, например, в форме гранулята (нанесение в почву). Смесь активных веществ формул I и II по особенно предпочтительному способу можно наносить на семенные зерна, клубни, плоды или другой защищаемый растительный материал (напр., также древесина) (покрытие), причем материал или пропитывают жидким препаратом активных веществ или покрывают

твердым препаратом. Кроме того, в особых случаях возможны другие виды нанесения, так, например, целевая обработка участков растения или ветвей, которые служат для размножения.

При этом активные вещества формул I и II применяют в неизменной форме или предпочтительно вместе с обычными в рецептурной технике вспомогательными средствами и поэтому перерабатывают их известным образом например, в эмульсионные концентраты, способные к нанесению пасты (напр. для защиты древесины), непосредственно распыляемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, смачивающиеся порошки, растворимые порошки, средства для опыливания, грануляты, а также в капсулы напр., из полимерных веществ. Способы применения, как разбрызгивание, распыление, опыливание, разбрасывание, обмазывание или разливку, так же как и вид средства, выбирают соответственно в зависимости от целей, к которым стремятся, и от данных соотношений. Благоприятные нормы расхода составляют при обработке поля обычно от 5 г до 5 кг активного вещества (AS) формул I и II на 1 гектар; предпочтительно от 10 г до 2 кг AS/га, особенно предпочтительно от 20 г до 600 г AS/га.

Рецептуры, т.е. содержащие активное вещество формул I и II средства и в случае необходимости твердую или жидкую добавку, средства, препараты или составы получают известным образом, напр. хорошим перемешиванием и/или измельчением активных веществ с наполнителями, как напр. с растворителями, твердыми наполнителями и в случае необходимости с поверхностно-активными веществами.

В качестве растворителей можно принимать во внимание: ароматические углеводороды, предпочтительно фракции от C₈ до C₁₂ как например, смеси ксилолов или замещенные нафталины, сложные эфиры фталевой кислоты, как дибутил- или диоктилфталат, алифатические углеводороды, как циклогексан или парафины, спирты и гликоли, а также их простые и сложные эфиры, как простой этиленгликольмонометилловый эфир, кетоны, как циклогексанон, сильно полярные растворители, как N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид или диметилформамид, а также эпоксидированные в случае необходимости растительные масла или соевое масло; или воду.

В качестве твердых наполнителей, например, для средств для опыливания и образующих дисперсию порошков, можно применять кальцит, тальк, каолин, монтмориллонит или аттапульгит, высокодисперсную кремневую кислоту или всасывающие полимеризаты. В качестве гранулированных, адсорбирующих носителей гранулята принимают во внимание пемзу, кирпичный лом, сепиолит или бентонит в качестве несорбционных носителей принимают во внимание например, кальцит или доломит.

В качестве поверхностно-активных соединений в зависимости от вида составляющих рецептуру активных веществ формул I и II принимают во внимание неионогенные, катион- и/или анионоактивные поверхностно-активные вещества с хорошими свойствами эмульгирования, диспергирования и смачивания. Под поверхностно-активными веществами следует понимать также смеси поверхностно-активных веществ.

Употребляемые в рецептурной технике поверхностно-активные вещества были указаны между прочим, в следующих публикациях: - "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Glen Rock, Нью-Джерси, 1988. - M. and I. Ash., "Encyclopedia of Surfactants", том I-III, Chemical Publishing Co., Нью-Йорк, 1980-1981.

Далее, особенно выгодными, ускоряющими нанесение инертными добавками являются природные или синтетические фосфолипиды из ряда кефалинов и лецитинов, как например, фосфатидилэтанолламин, фосфатидилсерин, фосфатидилглицерин, лизолецитин.

Агрохимические составы содержат, как правило, от 0,1 до 99%, особенно от 0,1 до 95% активного вещества формулы I, от 99,9% до 1%, особенно от 99,9% до 5% твердой или жидкой добавки и от 0 до 25%, особенно от 0,1 до 25% поверхностно-активного вещества.

В то время как в качестве предмета торговли предпочитают скорее концентрированные средства, конечный потребитель применяет, как правило, разбавленные средства.

Подобные (агро)химические средства представляют составную часть настоящего изобретения.

Нижеследующие примеры служат для иллюстрации изобретения, причем "активное вещество" обозначает смесь из активных веществ I и II в определенном соотношении компонентов смеси от 10:1 до 1:10.

Смачивающийся порошок	а)	б)	с)
Активное вещество I:II = [3:2(а), 1:9(б), 1:4(с)]	25%	50%	75%
Na-лигнинсульфонат	5%	5%	—
Na-лаурилсульфат	3%	—	5%
Na-диизобутилнафталинсульфонат	—	6%	10%
Простой октилфенолполиэтиленгликолевый эфир (7-8 мол окиси этилена)	—	2%	—
Высокодисперсная кремневая кислота	5%	10%	10%
Каолин	62%	27%	—

Активное вещество хорошо перемешивают с добавками и хорошо измельчают в соответствующей мельнице. Получают смачивающиеся порошки, которые можно разбавлять водой до суспензий любой требуемой концентрации. При помощи таких растворов можно осуществлять обработки листьев на растительных культурах, а также мокрое или влажное протравливание на способном к размножению материале, например, на семенах зерновых культур или на клубнях растений.

Эмульсионный концентрат

Активное вещество (I:II=2:3) 10%

Простой октилфенолполиэтиленгликолевый эфир 3%

(4-5 мол окиси этилена)	
Са-додецилбензолсульфонат	3%
Простой полигликолевый эфир касторового масла	4%
(35 мол окиси этилена)	
Циклогексанон	30%
Смесь ксилолов	50%

Из этого концентрата разбавлением водой можно получать эмульсии любой требуемой концентрации, которые можно применять при защите растений, а также при защите древесины.

Средство для опыливания

	а)	б)
Активное вещество (I:II = 4:1 и I:I)	5%	8%
Тальк	95%	—
Каолин	—	92%

Получают готовые к применению средства для опыливания, причем активное вещество перемешивают с наполнителем и размельчают на соответствующей мельнице. Такие порошки можно применять для сухого протравливания для семян.

Экструдированный гранулят	
Активное вещество (I:II = 3:10)	13%
Na-лигнинсульфонат	2%
Карбоксиметилцеллюлоза	1%
Каолин	84%

Активное вещество перемешивают с добавками, измельчают и смачивают водой. Эту смесь экструдируют и затем сушат в потоке воздуха.

Гранулят в оболочке	
Активное вещество (I:II = 3:5)	8%
Полиэтиленгликоль (молекулярный вес 200)	3%
Каолин	89%
(MG=молекулярный вес)	

Тонкоизмельченное активное вещество равномерно наносят в смесителе на увлажненный полиэтиленгликолем каолин. Таким путем получают беспыльные грануляты в оболочке.

Суспензионный концентрат.	
Активное вещество (I:II = 3:5)	40%
Пропиленгликоль	10%
Простой нонилфенолполиэтиленгликолевый эфир (15 мол окиси этилена)	6%
Na-лигнинсульфонат	10%
Карбоксиметилцеллюлоза	1%
Силиконовое масло (в форме 75%-ной водной эмульсии)	1%
Вода	32%

Тонкоизмельченное активное вещество тщательно перемешивают с добавками. Таким путем получают суспензионный концентрат, из которого разбавлением водой можно получать суспензии любой требуемой концентрации. При помощи таких разбавлений можно защищать от поражения микроорганизмами живые растения, а также растительные или животные продукты и обрабатывать опрыскиванием, обливанием или погружением.

Биологические примеры

Синергический эффект у фунгицидов всегда имеет место в том случае, когда фунгицидное действие комбинации активных веществ больше, чем сумма их действия при отдельно нанесенных активных веществах.

Ожидаемое действие E для данной комбинации активных веществ, например, двух фунгицидов, подчиняется так называемой формуле КОЛБИ и может быть вычислено следующим образом (COLBY, L.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds 15, стр. 20–22.2) (LIMPEL and al., 1962 "Weeds control by... certain combinations". Proc. NEWCL, том. 16, стр. 48–53):

(г AS/га = грамм активного вещества на гектолитр распыляемого раствора)

X = % действия через фунгицид I при р г AS/га.

Y = % действия через фунгицид II при g г AS/га.

E = ожидаемое действие фунгицидов I + II при р+g г AS/га нормы расхода (сложенное действие).

$$\frac{X \cdot Y}{100}$$

в этом случае по КОЛБИ: $E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$

Если наблюдаемое фактически действие (0) больше, чем ожидаемое, то комбинация имеет сверхсильное действие, т.е. существует синергический эффект.

Фунгицидное действие против возбудителя снежной плесени (*Gerlachia nivalis*) на семенах пшеницы озимой

Зараженную *Gerlachia nivalis* пшеницу озимую (сорт Айгер) убирают с поля. Тест с солодовым агаром показывает, что семенной материал заражен на 24%. Этот посевной материал по выбору обрабатывают одним из активных веществ I или II или смесями активных веществ, как показано в следующей таблице. Сначала активные компоненты диспергируют в воде и опрыскивают находящийся на вращающемся диске посевной материал. Этот принцип работы соответствует обычному на практике применению. Для сравнения служит неоправданный посевной материал такого же происхождения.

По 100 зерен засевают на глубину 2 см в чашки для посева (45 x 35 x 10 см) в стерильную пахотную землю. Опыт проводят с трехкратным повторением. Чашки для посева смачивают и выдерживают их 21 день при 5°C, и при исключении света. Затем их переводят в освещенную барокамеру (день/ночь : 16/8 часов; 10°C), где растения прорастают. При зернах, которые сильно поражены *G. nivalis*, прорастание не происходит. Через 10 дней чашки покрывают пластиковой пленкой и выдерживают затем при 10°C без света. Вследствие высокой влажности воздуха под покрытием у пораженных *G. nivalis* растений появляется мицелий на основании стебля. Через 59 дней после посева определяют число имеющихся растений и число пораженных растений. Сумма из числа непроросших зерен и числа пораженных растений составляет общее поражение. Оно соотносится с общим поражением в сравнительных чашках для посева с неоправданным посевным материалом и выражается как % общего поражения.

Так, например, при норме расхода 1,5 г AS/100 кг посевного материала компонента I достигает действия только 58%. Одно активное вещество II при норме расхода 2,5 г AS/100 кг посевного материала достигает действия только 27%. Смесь из этих двух частей по КОЛБИ давала бы следующее ожидаемое действие (E):

$$E = 58 + 27 - \frac{58 \cdot 27}{100} = 69\% \text{ действия}$$

Напротив, как можно констатировать в следующей таблице для этого опыта (№ 10), достигнутое на практике действие 78% значительно выше, чем ожидаемое.

По сравнению с отдельно применяемыми активными веществами I (опыт № 2, 3 и 4), и II (опыт № 5, 6, 7 и 8) смеси активных веществ I и II, как видно из следующей таблицы, показывают скачкообразно повышенную активность.

Как видно из таблицы, обработки 9–15, при которых компоненты I и II изменяли в широком пределе соотношений компонентов смеси, имеют определенно повышенное, т.е. синергическое действие.

Подобное повышенное, т.е. синергическое действие проявляется против снежной плесени (*Gerlachia nivalis*) на ячмене и ржи, против *Pyrenophoragraminea* и *P. teres* на ячмене, против *Tilletia caries* на пшенице, а также против других патогенных грибов на семенах и в почве.

Обработка №	г активного вещества/100 кг семян		Общее поражение, %	Действие E (вычисл.) ,% (КОЛБИ)	Действие (найден.) %
	компонента I	компонента II			
1 Сравнение	–	–	100	–	–
2	0,38	–	64	–	36
3	0,75	–	52	–	48
4	1,5	–	42	–	58
5	–	2,5	73	–	27
6	–	5,0	53	–	47
7	–	10	39	–	61
8	–	20	25	–	75
9	0,39	2,5	41	53	59
10	1,5	2,5	22	69	78
11	1,5	5,0	17	78	83
12	1,5	10	10	84	90
13	0,38	20	10	84	90
14	0,75	20	8	87	92
15	1,5	20	6	89	94

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
