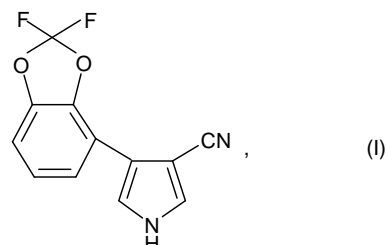


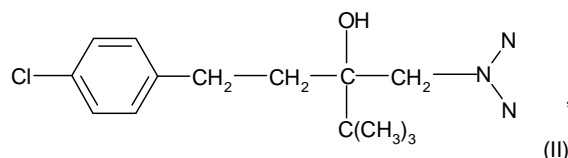
Настоящее изобретение относится к микробицидным средствам, обладающим синергетической активностью по отношению к болезням растений и оказывающим синергетическое действие против поражения микроорганизмами материала размножения растений или иного другого материала растительного или животного происхождения, а также к способу применения таких смесей, в частности для протравливания посевного материала.

Предметом изобретения, в частности, является способ борьбы или предотвращения болезней семян злаков.

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



и активного вещества α -[2-(4-хлорфенил)этил]- α -(1,1-диметилэтил)- β -(1Н-1,2,4-триазилил)-1-этанола формулы II (компонент II)



или одной из его солей обладает синергетической активностью при использовании ее для борьбы или предотвращения болезней растений.

Соединение формулы I было описано в качестве фунгицидного активного вещества в европейском патенте А-206999, где отмечается, что оно прежде всего является контактным фунгицидом.

Соединение формулы II было описано в качестве фунгицидного активного вещества в европейском патенте А-40345.

Упомянутые соли соединения формулы II могут быть получены путем взаимодействия его основания с кислотами.

Примерами кислот, которые могут использоваться для получения солей формулы II, являются галоидоводородные кислоты, такие как фтористоводородная, хлористоводородная (серная) бромистоводородная или иодистоводородная кислоты, а также серная, фосфорная, азотная кислоты и органические кислоты, такие как уксусная, трифторуксусная, трихлоруксусная, пропионовая, гликолевая, тиоциановая, молочная, лимонная, бензойная, коричная, щавелевая, муравьиная, бензолсульфоновая, п-толуолсульфоновая, метансульфоновая, салициловая, п-аминосалициловая, 2-феноксibenзойная, 2-ацетоксибензойная или 1,2-нафталиндисульфоновая кислоты.

Понятие соли включает также металлические комплексы компонента II в форме основания. Эти комплексы состоят из являющейся их основой органической молекулы и неорганической или органической соли металла, например галогенида, нитрата, сульфата, фосфата, ацетата, трифторацетата, трихлорацетата, пропионата, тартрата, сульфоната, салицилата, бензоата и т.д., элемента второй главной группы, например кальция или магния, и третьей и четвертой главных групп, например алюминия, олова или свинца, а также первой-восьмой побочных групп, например хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и т.д. Предпочтительными являются элементы побочной группы четвертого периода. Металлы при этом могут находиться в любом свойственном ему валентном состоянии. Металлические комплексы могут быть одно- или многоядерными, т.е. они могут содержать один или несколько остатков органической молекулы в качестве лигандов.

Специалистам известно, что общее действие фунгицидного активного вещества может быть расширено путем добавки к нему другого фунгицида, обладающего отличным от первого спектром действия.

Совершенно неожиданно однако было установлено, что комбинация активных веществ I и II приводит к удивительно резкому возрастанию активности по отношению к паразитирующим в почве и семенах грибам. Достигаемое благодаря комбинации в соответствии с настоящим изобретением возрастание активности значительно больше активности, ожидаемой от сложения активностей отдельных ее компонентов. Иными словами, имеет место синергетическое возрастание активности.

Предлагаемое изобретение позволяет, в частности, использовать для протравливания семян значительно меньшее количество биоцида, чем это было принято до сих пор, что, таким образом, является большим вкладом в развитие техники.

Предметом настоящего изобретения однако является применение для обработки семенного материала не только смесей компонентов I и II, но и поочередное использование для этой цели отдельных компонентов.

Предпочтительными соотношениями активных веществ I и II в смесях являются 10:1–1:20, более предпочтительными 10:1–1:12 и наиболее предпочтительными 4:1–1:2. Другими предпочтительными соотношениями активных веществ I:II являются соотношения 5:2–2:5, 5:3, 3:2, 1:1.

Комбинация активных веществ I и II в соответствии с настоящим изобретением обеспечивает эффективное контактное, а также системное и длительное действие при борьбе с болезнями растений, вызываемыми микроорганизмами, паразитирующими в семенах и почве. Предлагаемые комбинации убивают микроорганизмы в материалах, хранящихся на складах, и в материалах размножения растений, в частности в посевном материале, благодаря чему развивающиеся растения защищаются от воздействия имеющихся в почве микроорганизмов.

Предлагаемые в соответствии с настоящим изобретением смеси обладают активностью по отношению к фитопатогенным грибам, относящимся к различным классам, а именно к грибам классов *ascomycetes* [например роды *erysiphe*, *asclerotinia*, *monilinia*, *helminthosporium* (= *drechslera*), *mycosphaerella*, *pyrenophora*]; *basidiomycetes* (например роды *ustilago*, *puccinia*, *tillenia*, *rhizoctonia*); *fungi imperfecti* (например роды *fusarium*, *botrytis*, *pyricularia*, *septoria*, *phoma*, *alternaria*). Предлагаемые комбинации, в частности, оказались высокоэффективными при использовании их для обработки семенного материала (плодов, клубней, корней). При этом особенно хорошо они зарекомендовали себя в борьбе с *Fusarium nivale*, являющимися паразитами пшеницы. Они однако могут использоваться и для непосредственной обработки почвы или растений или отдельных частей растений. Они хорошо переносятся растениями и экологически безопасны.

При применении смесь согласно изобретению, как правило, используют в комбинации с используемыми обычно для этих целей вспомогательными добавками. На основе активных компонентов I и II готовят, например, концентраты эмульсий, пасты для нанесения покрытий, растворы для непосредственного опрыскивания или растворы, разбавляемые перед употреблением, разбавленные эмульсии, смачивающиеся и растворимые порошки, препараты для опыливания, грануляты, капсулированные препараты с, например, полимерной капсульной оболочкой. Для применения их могут использоваться такие способы, как опрыскивание, опыливание, распыление, промазывание или полив, форма, в которой используется предлагаемое средство, зависит от поставленной цели и конкретных условий. Обычно расход заявляемых средств находится в пределах 0,0005–0,5, предпочтительно 0,001–0,01 кг активных веществ I и II на 100 кг обрабатываемого материала. Условия нанесения однако в значительной степени зависят от свойств обрабатываемого материала (величины поверхности, консистенции, содержание влажности) и его влияния на окружающую среду.

Под материалами, хранящимися на складах, которые могут быть защищены с помощью смеси согласно изобретению и в частности под материалом размножения растений, в специальном посевном материале, в рамках настоящего изобретения имеются в виду материалы растительного и/или животного происхождения и продукты их переработки, подлежащие длительному хранению. Это могут быть, например, нижеперечисленные, изъятые из природного жизненного цикла растения и их части (стебли, листья, клубни, семена, плоды, зерна), находящиеся в свежем состоянии (в том виде, в котором их собирают во время урожая) или после дополнительной обработки (подсушенные, увлажненные, прессованные, измельченные, молотые, высушенные и т.д.). Сюда же относятся и защита деловой древесины, в виде сырьевого лесоматериала или заготовок или готовых изделий (строительного лесоматериала, мебели, столбов для воздушной линии связи, щитов и т.п.). Сюда же относятся и предназначенные для хранения природные продукты животного происхождения, например шкуры, меха, волос и т.п.

Примерами культур, для защиты которых может использоваться заявляемое средство, являются следующие виды растений: злаки (пшеница, ячмень, рожь, овес, рис, сорго, кукуруза и близкие к ним виды); свекла (сахарная и кормовая); бобовые (фасоль, чечевица, соя, горох, кофе); масличные культуры (рапс, горчица, мак, подсолнух); тыквенные (огурцы, тыква, дыня); волокнистые (хлопчатник, лен); овощные культуры (кочанный салат, различные виды капусты, шпинат, различные сорта моркови, лука, томатов, картофеля, перца); декоративные растения (тюльпаны, нарциссы, георгины, хризантемы и др. цветы), а также пряные травы и их семена.

Предпочтительным способом нанесения заявляемой смеси является опрыскивание или смачивание отделенного растительного материала жидким препаратом или перемешивание растительного материала с твердым препаратом активных веществ. Эти способы консервации являются частью настоящего изобретения. То же самое относится и к обработанным смесью I и II древесины или предназначенным для хранения материалам и материалам размножения растений. Под последним материалом имеются в виду генеративные (например семена) и вегетативные (например стебли и клубни, в частности картофеля) растительные материалы.

Активные вещества формул I и II в соответствии с настоящим изобретением используются в виде композиций, которые могут содержать, кроме того, обычно применяемые для таких целей носители, поверхностно-активные вещества или другие облегчающие процесс нанесения добавки.

Подходящие носители и добавки могут быть твердыми или жидкими. Это могут быть, например, природные или восстановленные минеральные вещества, растворители, диспергаторы, смачиватели, прилипательные добавки, загустители, связующие или удобрения.

По наиболее предпочтительному варианту осуществления изобретения смесь соединений формулы I и II может наноситься (в виде покрытия) на семена, клубни, плоды или другой подлежащий обработке растительный материал (например древесину), для чего материал пропитывают жидкой композицией активных веществ или покрывают слоем жидкой или твердой композиции. Помимо этих, в отдельных случаях возможны и другие методы нанесения, например направленная обработка предназначенных для размножения участков растений или веток.

Соединения формул I и II при этом используются или в чистом виде, или, что предпочтительнее, в комбинации с обычно применяющимися для получения композиций вспомогательными добавками. В этом последнем случае на их основе готовят, например концентраты эмульсий и пригодные для нанесения кистью пасты (например для обработки древесины), растворы для непосредственного опрыскивания и растворы для разбавления перед употреблением, разбавленные эмульсии, смачивающиеся и растворимые порошки, препараты для опыливания, грануляты, а также капсулированные препараты с полимерной оболочкой капсул. Способ применения (например опрыскивание, опыливание, распыление, рассеивание, намазывание или полив), а также форму применения композиции выбирают в зависимости от поставленной цели и конкретных условий. В полевых условиях хорошие результаты достигаются обычно при расходе активного вещества (AS) формул I и II в пределах от 5 г до 5 кг, предпочтительно от 10 г до 2 кг, наиболее предпочтительно от 20 до 600 г на га.

Композиции, т.е. содержащие активное вещество формул I и II и, при необходимости, твердую или жидкую добавку средства, препараты или составы получают обычным образом, например путем тщательного перемешивания и/или измельчения активных веществ с наполнителями, например растворителями, твердыми носителями и, при желании, поверхностно-активными веществами.

В качестве растворителей можно использовать ароматические углеводороды, предпочтительно фракции C₈–C₁₂, например смеси ксилолов или замещенные нафталины, эфиры фталевой кислоты, например дибутил- или диоктилфталат, алифатические углеводороды, например циклогексан или парафины, спирты или гликоли и их простые и сложные эфиры, например этиленгликольмонометиловый эфир, кетоны, например циклогексанон, сильно полярные растворители, например N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид или диметилформамид, а также эпоксицированные растительные масла, соевое масло или воду.

В качестве твердых носителей, например для препаратов при опыливании и диспергирующихся порошков, можно использовать кальцит, тальк, каолин, монтмориллонит или атапульгит, высокодисперсную кремневую кислоту или обладающие всасывающей способностью полимеризаты. В качестве зернистых, обладающих адсорбционной способностью гранулированных носителей, можно использовать пемзу, кирпичную крошку, сепиолит или бентонит, а в качестве носителей, не обладающих сорбционными свойствами, – например кальцит или доломит.

В качестве поверхностно-активных соединений в зависимости от вида композиции активных веществ формул I и II могут использоваться неионогенные, катионные и/или анионные поверхностно-активные вещества, обладающие хорошими эмульгирующими, диспергирующими и смачивающими свойствами. Под поверхностно-активными веществами имеются в виду также и их смеси.

Используемые при получении композиций поверхностно-активные вещества описаны, в частности, в следующих публикациях: "Mc Cutcheons Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988. M. and Ash, "Encyclopedia of Surfactants", т. I–III, Chemical Publishing Co., New York, 1980–1981.

Добавками, оказывающими особенно благоприятное действие при использовании композиций, являются далее природные или синтетические фосфолипиды из ряда кефалина и лецитина, также как фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин, фосфатидилглицерин, лизолецитин.

Заявляемые агрохимические композиции содержат, как правило, 0,1–99, предпочтительно 0,1–95% активного вещества формулы I, 99,9–1, предпочтительно 99,9–5% твердой или жидкой добавки и 0,25, предпочтительно 0,1–25% поверхностно-активного вещества.

Хотя выпускать предпочтительнее концентрированные средства, потребители однако, как правило, используют разбавленные средства.

Такие (агро)химические средства также составляют предмет настоящего изобретения.

Нижеприведенные примеры иллюстрируют изобретение. При этом под "активным веществом" имеется в виду смесь соединений формул I и II в определенном соотношении, находящемся в пределах 10:1 – до 1:11.

Смачивающийся порошок	а)	в)	с)
Активное вещество [1:11 = 3:2(а), 1:1(в), 1:1(с)]	25%	50%	75%
Лигнинсульфонат натрия	5%	5%	–
Лаурилсульфот натрия	3%	–	5%
Диизобутилнафталин-сульфонат натрия	–	6%	10%
Октилфенолполиэтилен-гликолевый эфир (7–8 мол. этиленоксида)	–	2%	–
Высокодисперсная кремневая кислота	5%	10%	10%
Каолин	62%	27%	–

Активное вещество хорошо перемешивают с добавками и тщательно измельчают в подходящей мельнице. В результате получают смачивающийся порошок, из которого путем разбавления водой можно получить суспензию любой нужной концентрации. С помощью полученных при разбавлении жидкостей можно протравливать влажным или мокрым способом материал для размножения растения, например семена злаков или клубни.

Концентрат эмульсии			
Активное вещество (1:11 = 25)	10%		
Октилфенолполиэтиленгли- колевый эфир (4–5 молей этиленоксида)		3%	
Додецилбензосульфат кальция	3%		
Гликолевый эфир касторового масла (35 молей этиленоксида)	4%		
Циклогексанон		30%	
Смесь ксилолов		50%	

Из этого концентрата путем разбавления водой могут быть получены эмульсии любой нужной концентрации, которые могут использоваться для защиты растений, а также древесины.

Препарат

для опыливания	а)	в)	с)
Активное вещество	5%	8%	4%
[1:11 = 4:1 (а), 7:1 (в) и 1:1 (с)]			
Тальк	95%	—	—
Каолин	—	92%	—
Минеральная мука	—	—	96%

Для получения готового к употреблению препарата для опыливания активное вещество смешивают с носителем и измельчают в подходящей мельнице. Приготовленные таким образом порошки можно использовать для сухого протравливания посевного материала.

Экструдированный гранулят

Активное вещество (1:11 = 7:8)	15%		
Лигнинсульфонат натрия		2%	
Карбоксиметилцеллюлоза		1%	
Каолин			82%

Активное вещество смешивают с добавками, измельчают и смачивают водой. Смесь экструдировать и высушивают в потоке воздуха.

Гранулят с оболочкой

Активное вещество (1:11 = 3:5)	8%		
Полиэтиленгликоль (М.в. 200)	3%		
Каолин			89%

Тонко измельченное активное вещество равномерно наносят в смесителе на увлажненный полиэтиленгликолем каолин. В результате получают не дающий пыли гранулят в оболочке.

Концентрат суспензии

Активное вещество (1:11 = 2:3)	40%		
Пропиленгликоль		10%	
Нонилфенолполиэтилен- гликолевый эфир (15 молей этиленоксида)		6%	
Лигнинсульфонат натрия	10%		
Карбоксиметилцеллюлоза	1%		
Силиконовое масло (в виде 75-ной водной эмульсии)	1%		
Вода			32%

Тонко измельченное активное вещество тщательно смешивают с добавками. В результате получают концентрат суспензии, из которого путем разбавления водой можно получить суспензии любой нужной концентрации. Приготовленными таким образом суспензиями можно обрабатывать путем опрыскивания, полива или окунания живые растения, а также продукты растительного или животного происхождения, защищая их тем самым от поражения микроорганизмами.

Биологические примеры.

Синергетический эффект в случае фунгицидов имеет место тогда, когда фунгицидное действие комбинации активных веществ сильнее суммарного действия отдельных ее компонентов.

Ожидаемое действие Е для данной комбинации активных веществ, например двух фунгицидов, описывается так называемой формулой колбы и может быть рассчитано следующим образом (Colby L.P. "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, т.16, стр. 48–53):

(г АS/л = г активного соединения на гектолитр жидкости для опрыскивания);

X – действие в %, оказываемое фунгицидом I при расходе его р, г А/га;

Y – действие в %, оказываемое фунгицидом II при расходе его q, г АS/га;

Е – ожидаемое действие фунгицидов I + II при расходе р + q, г АS/га (аддитивное действие),

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

по формуле COLBY $E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$.

Если фактически наблюдаемое действие (0) больше ожидаемого, то комбинация оказывает сверхаддитивное действие, т.е. имеет место синергетический эффект.

Пример 1.

Фунгицидное действие, оказываемое на возбудителя пятнистости полосатой (*Helminthosporium gramineum*) у семян озимого ячменя.

Убирают урожай инфицированного *Helminthosporium gramineum* озимого ячменя (сорт Hautoy). По данным Malzagar – теста 95% семян были инфицированы. Эти семена обрабатывают смесями активных веществ, состав которых приведен в нижеследующей таблице. Активные компоненты вначале диспергируют в воде и затем суспензией опрыскивают семена, находящиеся на вращающемся диске, что соответствует принятому в практике методу. Для сравнения используют неоправленные семена такого же происхождения.

По 100 семян высевают на глубину 2 см в стерильную пахотную землю в посевные чашки (45х35х10 см). Землю в чашках увлажняют и выдерживают затем в течение 28 дней при 20°С в темноте. После этого их переносят в теплицу, где выдерживают при 18°С/12°С (день/ночь). Через 56 дней после посева проводят оценку поражения (определяют процент пораженных растений). К этому времени на первом листе пораженных *H.gramineum* растениях были типичные светлые полосы. Определяют долю в процентах пораженных растений, подвергнутых обработке, и сравнивают ее с долей (в процентах) пораженных растений, которые не были подвергнуты обработке, и выражают результат в виде процента поражения грибами.

Таблица 1

Обработка №	г активного вещества на 100 кг семян		Поражение грибом, %	Действие Е (рассчитанное) % (Colby)	Действие (найденное), %
	компонент I	компонент II			
1. Сравнительный опыт	–	–	100	–	–
2.	0,43	–	68	–	32
3.	1,7	–	43	–	57
4.	3,4	–	38	–	62
5.	–	0,5	85	–	15
6.	–	1,0	79	–	21
7.	–	2,0	58	–	42
8.	0,43	0,5	55	42	45
9.	0,43	1,0	49	46	51
10.	1,7	2,0	22	75	78
11.	3,4	0,5	26	68	74
12.	3,4	1,0	25	70	75
13.	3,4	2,0	12	78	88

Как видно из таблицы 1, в случае опытов № 8–13, в которых соотношение между компонентами I и II в смесях варьируется в широких пределах, наблюдается явно повышенная эффективность, т.е. имеет место синергетический эффект.

Такое же повышенное, т.е. синергетическое действие, оказывает заявляемое средство на плесень снежную (*Cerlachia nivalis*) при поражении ею пшеницы, ячменя и ржи, на головню пыльную, поражающую ячмень, на головню твердую при поражении ею пшеницы, а также на патогенные организмы, поражающие семена и почву.

Пример 2.

Фунгицидное действие на *Cerlachia nivalis*. Рожь.

Обработка семян.

Для использования в качестве сухого протравливающего средства на основе активных веществ путем разбавления их минеральной мукой готовят тонко дисперсную порошкообразную смесь, которую можно было равномерно распределять на поверхности семян.

Для протравливания инфицированные семена встряхивают в течение 3 минут с протравливающим препаратом в закрытой стеклянной бутылке.

По 100 семян ржи высевают на глубину 1 см в стандартную почву в посевные чашки и выдерживают их в теплице при температуре около 10°С и относительной влажности воздуха примерно 95%. Продолжительность освещения искусственным светом (тепличные лампы) в течение дня составляла 15 часов.

Примерно через 3 недели после посева проводят оценку растений на симптомы заболевания. Расходы отдельных активных веществ и их смеси, а также полученные результаты приведены в таблице 2.

Пример 3.

Фунгицидное действие на *Fusarium culmorum*. Пшеница.

Обработка семян.

Обработку семян активными веществами проводят путем мокрого или сухого протравливания.

Для протравливания инфицированные семена встряхивают в течение 3 минут с протравливающим препаратом в закрытой стеклянной бутылке.

По 100 семян пшеницы высевают в двух посевных чашках на глубину 1 см в стандартную почву и выдерживают их в теплице при температуре примерно 18°C и продолжительности дневного освещения искусственным светом 15 часов.

Примерно через 3 недели после посева производят оценку растений на симптомы заболевания.

Расход отдельных активных веществ и их смеси, а также полученные результаты приведены в таблице 2.

Вышеприведенные примеры проиллюстрировали синергетическое действие микробицидного средства согласно изобретению.

Таблица 2

Обработка №	мг активного вещества на кг семян		Эффективность в % по отношению к необработанным контрольным растениям
	компонент I	компонент II	
Пример 2 (рожь)	1,5625	–	35%
	–	1,5625	0%
	0,78125	0,78125	59%
Пример 3 (пшеница)	25	–	59%
	–	25	64%
	12,5	12,5	69%
Необработанные контрольные растения	–	–	0%

Тираж 50 екз.

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