

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233667**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415810**

(22) Data zgłoszenia: **14.08.2014**

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:  
**14.08.2014, PCT/CN14/084366**

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:  
**22.01.2015, WO15/007250**

(51) Int.Cl.  
**A01N 43/40 (2006.01)**  
**A01N 37/34 (2006.01)**  
**A01P 3/00 (2006.01)**

(54)

**Mieszanina grzybobójcza**

(30) Pierwszeństwo:

**15.07.2013, CN, 201310293952.2**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**29.08.2016 BUP 18/16**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**29.11.2019 WUP 11/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**JIANGSU ROTAM CHEMISTRY CO. LTD.,  
Kunshan, CN**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**YIFAN WU, Hong Kong, CN  
JAMES T. BRISTOW, Hong Kong, CN**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Agnieszka Żebrowska-Kucharzyk**

**PL 233667 B1**

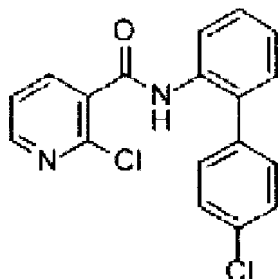
## Opis wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest mieszanina grzybobójcza zawierająca jako składniki aktywne boskalid i chlorotalonil, przy czym stosunek wagowy boskalidu i chlorotalonilu wynosi 1:5 oraz zastosowanie mieszaniny według wynalazku do zwalczania patogenów roślinnych.

### TŁO WYNALAZKU

W produkcji upraw ogrodniczych oraz upraw prowadzonych na terenach suchych, uprawy takie mogą zostać dotknięte licznymi chorobami, z powodu zakażenia różnymi grzybami lub bakteriami. Mogą być one narażone na zgniliznę nasion, zgniliznę korzeni lub obumarcie sadzonek z uwagi na patogenne lub saprofityczne grzyby w glebie (takie jak *Pythium*, *Phytophthora*, *Rhizoctonia*, *Rhizoctonia*, *Fusarium*, szara pleśń, itd.) oraz zakażenie bakteriami (bakterie zgnilizny korzenia).

Boskalid, o chemicznej nazwie 2-chloro-N-(4'-chlorobifenyl-2-ilo)nikotynamid, jest opisywany następującym wzorem:



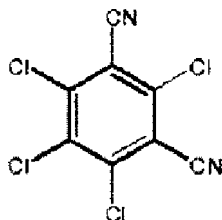
Boskalid jest nikotynamidowym środkiem grzybobójczym (fungicydem). Pierwszy boskalid został pomyślnie opracowany przez niemiecką firmę BASF Corporation.

Boskalid charakteryzuje się szerokim spektrum aktywności grzybobójczej i jego zapobiegające działanie jest skuteczne w stosunku do prawie wszystkich typów chorób grzybiczych, a w szczególności, jest skuteczne do zwalczania mączniaka prawdziwego, szarej pleśni, zgnilizny korzenia, zakażenia *Sclerotinia* oraz jak również w wielu innych chorobach gnilnych. Co więcej, nie wywołuje on łatwo oporności krzyżowej i jest skuteczny wobec bakterii, które są odporne na inne preparaty. Stosuje się go głównie do zapobiegania chorobom roślin takich jak rzepak, winogrona, drzewa owocowe, warzywa oraz do upraw polowych. Wyniki badań wykazują, że boskalid jest zdolny do skutecznego zapobiegania i zwalczania *Sclerotia sclerotium*. Po jednorazowym zastosowaniu w odpowiednim okresie, efekt zwalczania oraz wskaźnik zachorowania dla boskalidu osiąga nawet powyżej 80%, co przewyższa wyniki uzyskiwane w przypadku innych, zalecanych obecnie do stosowania, środków chemicznych. Działa on poprzez hamowanie reduktazy bursztynian-koenzym Q (znanej również jako Kompleks II) w mitochondrialnym łańcuchu transportu elektronów. Ten mechanizm działania jest podobny do mechanizmów obserwowanych w przypadku innych amidowych i benzamidowych środków grzybobójczych. Zapewnia on skuteczne zwalczanie wzrostu patogenów w każdym stadium, a zwłaszcza silne hamowanie kiełkowania zarodników. Dzięki niemu boskalid wykazuje również doskonałe działanie zapobiegające i dobrą przenikalność do liści.

Boskalid jest dolistnym środkiem grzybobójczym. Przenika on do liści pionowo od listowia do wierzchołka rośliny. Charakteryzuje się nie tylko doskonałą aktywnością zapobiegającą, ale wykazuje również pewne działanie lecznicze. Może on zahamować kiełkowanie zarodników, jak również wzrost formy kiełkującej i tworzenie się hapteronu. Działa on także na inne stadia wzrostu grzyba i wykazuje doskonałą odporność na wymywanie przez deszcz i dużą trwałość. Charakteryzuje go również dobra przepuszczalność w pionie i jest przenoszony przez tkanki liści do spodu liści. Jednakże, produkt ten wykazuje niewielkie działanie na redystrybucję w fazie gazowej.

Boskalid stosuje się przede wszystkim jako środek do oprysku liści do zwalczania mączniaka prawdziwego, zgnilizny brunatnej (*Monilinia* spp), plamistości liści (*Mycosphaerella* spp), jak również w chorobach winogron, traw, drzew owocowych, warzyw i roślin ozdobnych powodowanych przez *Alternaria* spp, *Botrytis* spp i *Sclerotinia* spp. Wytwarza się go także w postaci preparatów mieszanych do stosowania w przypadku roślin uprawnych, takich jak zboża, winogrona, orzechy ziemne i ziemniaki.

Z kolei chlorotalonil, o chemicznej nazwie 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenodikarbonitryl, jest związkiem opisywanym następującym wzorem:



Chlorotalonil jest grzybobójczym środkiem ochronnym, który stanowi substytut dla benzenów i charakteryzuje się szerokim spektrum działania. Oddziałuje on poprzez mechanizm, który bazuje na reakcji z dehydrogenazą gliceraldehydo-3-fosforanową zachodzącej w komórkach grzyba na drodze wiązania z białkiem zawierającym cysteinę w enzymie co prowadzi w ten sposób do niszczenia jego aktywności. Grzyby obumierają na skutek zachodzącej dysfunkcji ich metabolizmu komórkowego. Chlorotalonil nie ma działania systemowego, ale ma długotrwałą skuteczność z uwagi na dobrą przyczepność, która sprawia, że po rozpyleniu na rośliny jest odporny na wypłukiwanie przez deszcz. Jest on stosowany przede wszystkim do zapobiegania i zwalczania, rdzy, antraknozy, mączniaka prawdziwego i mączniaka rzekomego drzew owocowych i warzyw.

### STRESZCZENIE WYNAŁAZKU

Celem obecnego wynalazku jest dostarczenie mieszaniny grzybobójczej, która jest zdolna do zwalczania działania szkodliwych grzybów, przy jednoczesnym zmniejszeniu całkowitej objętości nanoszonego związku aktywnego, w odniesieniu do jednoczesnego zmniejszenia stosowanej ilości oraz zwiększenia spektrum aktywności występujących w kompozycji związków, boskalidu i chlorotalonilu (mieszanina synergistyczna).

Stwierdzono, że jednoczesne stosowanie boskalidu i chlorotalonilu (tj. razem), zarówno oddzielnie jak też kolejno po sobie jest bardziej skuteczne w zapobieganiu i zwalczaniu szkodliwych grzybów, niż stosowanie tych związków pojedynczo.

Wynalazek niniejszy dostarcza mieszaniny grzybobójczej, dzięki której, w związku ze stosowaniem dwuskładnikowej kombinacji boskalidu i chlorotalonilu uzyskuje się efekt synergistyczny w zapobieganiu i zwalczaniu. Kompozycja ta wykazuje również szersze spektrum działania grzybobójczego, a zatem jeden preparat (jedna formułacja) może spełniać wiele funkcji, co skutecznie zmniejsza lub zapobiega rozwojowi oporności u grzybów. Nieoczekiwanie, grzybobójcza aktywność mieszaniny grzybobójczej według niniejszego wynalazku jest znacząco wyższa niż suma aktywności każdego z aktywnych związków. Innymi słowy, nieoczekiwanie uzyskano nieprzewidywalny i faktyczny efekt synergistyczny, a nie działanie wyłącznie addytywne.

Efekt synergistyczny jest szczególnie wyraźny wówczas, gdy mieszanina grzybobójcza jest złożona ze związków aktywnych w konkretnym stosunku wagowym, a mianowicie przy stosunku wagowym 1:5. Jednakże, ten stosunek wagowy związków aktywnych w mieszaninie grzybobójczej może ulegać zmianie w pewnym zakresie.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem rozwiązania problemu technicznego dostarcza mieszanina grzybobójcza, charakteryzująca się tym, że jako składniki aktywne zawiera, boskalid i chlorotalonil, przy czym stosunek wagowy boskalidu i chlorotalonilu wynosi 1:5.

Korzystnie, ilość boskalidu i chlorotalonilu stanowi 5–90% mieszaniny grzybobójczej. Równie korzystnie, ilość boskalidu i chlorotalonilu stanowi 10–80% mieszaniny grzybobójczej.

Zgodnie z korzystnym wykonaniem niniejszego wynalazku składniki aktywne jak określone w zastr. 1 miesza się z wypełniaczami i/lub surfaktantami.

Korzystnie, mieszaninę grzybobójczą według wynalazku można sformułować do postaci rolniczo dopuszczalnych substancji chemicznych. Korzystniej, mieszaninę tę stanowi koncentrat zawieszinowy, preparat do powlekania nasion, zwilżalny proszek, dyspergowalne w wodzie granule, kapsułki z zawiesiną, preparat typu ZC, powlekany granulat, wyłaczany granulat, emulgowalny koncentrat, mikroemulsja, emulsja olej w wodzie, tabletki musujące.

Niniejszy wynalazek dostarcza także sposobu zwalczania patogenów roślinnych, w którym to sposobie na patogeny i/lub ich środowisko, albo też na rośliny, części roślin, nasiona, glebę, miejsce,

materiał lub obszar nanosi się mieszaninę grzybobójczą według wynalazku. Korzystnie, boskalid i chlorotalonil nanosi się jednocześnie albo oddzielnie lub też kolejno po sobie.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest także zastosowanie mieszaniny grzybobójczej według wynalazku do zwalczania grzybów. Korzystnie, grzyby zwalczą się na zbożach, owocach, warzywach i uprawach przemysłowych.

Jak wspomniano powyżej, mieszanina grzybobójcza według wynalazku zapobiega i zwalcza szeroką gamę grzybów na różnych uprawach, takich jak banany, bawełna, warzywa (np. uprawach ogórków, fasoli, pomidorów i roślin dyniowatych), jęczmień, trawa, owies, kawa, ziemniaki, kukurydza, owoce, ryż, żyto, soja, winorośl, pszenica, rośliny ozdobne, trzcina cukrowa oraz wiele rodzajów nasion.

Mieszanina grzybobójcza według niniejszego wynalazku ma doskonałą aktywność niszczącą szerokie spektrum grzybów i jest wysoce skuteczna przy stosowaniu do zapobiegania i zwalczania patogenów grzybowych takich jak *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycete*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycota*, *Deuteromycota*. Dla ochrony roślin, mieszaninę grzybobójczą zawierającą boskalid i chlorotalonil można stosować jako nalistny środek grzybobójczy, środek grzybobójczy do traktowania nasion oraz jako fungicyd glebowy.

Mieszanina grzybobójcza według niniejszego wynalazku jest szczególnie odpowiednia do ochrony i zwalczania następujących chorób roślin:

- *Alternaria* na warzywach, rzepaku, buraku cukrowym, owocach i ryżu,
- *Aphanomyces* na buraku cukrowym i warzywach,
- *Bipolaris* i *Drechslera* na kukurydzy, zbożu, ryżu i terenach trawiastych,
- *Blumeria graminis* na zbożach,
- *Botrytis cinerea* na truskawkach, warzywach, kwiatach i winorośli,
- *Bremia lactucae* na sałacie,
- *Cercospora* na kukurydzy, soi, ryżu i buraku cukrowym,
- *Cochliobolus* na kukurydzy, zbożach i ryżu (np. *Cochliobolus sativus* na zbożach, *chliobolus miyabeanus* na ryżu),
- *Colletotricum* na soi i bawełnie,
- *Drechslera* na zbożach i kukurydzy,
- *Exserohilum* na kukurydzy,
- *Erysiphe cichoracearum* i *Sphaerotheca fuliginea* na ogórkach,
- *Fusarium* i *Verticillium* na wielu roślinach,
- *Gaeumanomyces graminis* na zbożach,
- *Gibberella* na zbożach i ryżu (np. *Gibberella fujikuroi* na ryżu),
- Zespół przebarwień ziarna na ryżu,
- *Helminthosporium* na kukurydzy i ryżu,
- *Microdochium nivale* na zbożach,
- *Mycosphaerella* na zbożach, bananach i orzechach ziemnych,
- *Phakopsora pachyrhizi* i *Phakopsara meibomiaie* na soi,
- *Phomopsis* na soi i słoneczniku,
- *Phytophthora infestans* na ziemniakach i pomidorach,
- *Plasmopara viticola* na winorośli,
- *Podosphaera leucotricha* na jabłkach,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* na zbożach,
- *Pseudoperonospora* na chmielu i dyni,
- *Puccinia* na zbożach i kukurydzy,
- *Pyrenophora* na zbożach,
- *Pyricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum* i *Entyloma oryzae* na ryżu,
- *Pyricularia grisea* na trawach i zbożach,
- *Pythium* na trawach, ryżu, kukurydzy, bawełnie, rzepaku, słoneczniku, buraku cukrowym, warzywach i innych roślinach,
- *Rhizoctonia* na bawełnie, ryżu, ziemniakach, trawach, kukurydzy, rzepaku, ziemniakach, burakach cukrowych, warzywach i innych roślinach,
- *Sclerotinia* na rzepaku i słoneczniku,
- *Septoria tritici* i *Stagonospora nodorum* na pszenicy,
- *Erysiphe* na winorośli,

- *Setosphaeria* na kukurydzy i trawach,
- *Sphacelotheca reilina* na kukurydzy,
- *Thievaliopsis* na soi i bawelnie,
- *Tilletia* na zbożach,
- *Ustilago* na zbożach, kukurydzy i burakach cukrowych,
- *Venturia* na jabłkach i gruszkach.

Ponadto, mieszaninę według niniejszego wynalazku można stosować do ochrony przed szkodliwymi grzybami (takimi jak *Paecilomyces varioti*) materiałów (takich jak drewno, papier, dyspersje pigmentów, włókna lub tkaniny) oraz urządzeń składowanych.

Mieszanina grzybobójcza według niniejszego wynalazku wykazuje również skuteczny mechanizm pobudzający rośliny, a zatem można ją stosować do mobilizowania wewnętrznego układu obronnego roślin dla odparcia ataków szkodliwego mikroorganizmu.

W tym kontekście, związki cechujące się mechanizmem pobudzającym (wywoływanie oporności) można uważać za substancje, które są zdolne do stymulowania systemu obronnego rośliny inokulowanej szkodliwymi grzybami, co powoduje, że roślina taka nabiera znacznej oporności na te grzyby po jej potraktowaniu.

A zatem, mieszaninę grzybobójczą według niniejszego wynalazku można stosować do ochrony traktowanych nią roślin, aby obroniły się przed atakami powyższych patogenów w określonym czasie, typowo liczonym od 1 dnia do 10 dni od zastosowania leczenia związkami aktywnymi, a zwłaszcza od 1 dnia do 7 dni.

Mieszaninę grzybobójczą według obecnego wynalazku można przeprowadzić w konwencjonalny preparat (konwencjonalną formulację), taki jak zawiesina, preparat do powlekania nasion, zwilżalny proszek, dyspergowalny w wodzie granulat kapsułka z zawiesiną, ZC, powlekany granulat, wytlaczany granulat, emulgowany koncentrat, mikroemulsja, emulsja olej w wodzie, tabletki musujące.

Zgodnie z publikacją EP-A 545099, boskalid może występować w formie różnych modyfikacji postaci krystalicznych i wody (patrz, WO 03/29219 i WO 2004/72039).

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem, określenie „wypełniacz” odnosi się do naturalnych lub syntetycznych związków organicznych lub nieorganicznych, które nadają się do skojarzenia lub połączenia ze związkami aktywnymi w celu łatwiejszego nanoszenia na dany obiekt (taki jak roślina, uprawa lub trawa). A zatem, korzystny wypełniacz powinien być obojętny lub przynajmniej rolniczo dopuszczalny. Wypełniacz może być stały lub ciekły.

Nieaktywny nośnik stosowany w niniejszym wynalazku może stanowić stały lub ciekły i w przypadku stałych nośników mogą to być: proszek warzywny (np. sproszkowana soja, skrobia, mączka zbożowa, mączka drzewna, sproszkowana kora, trociny, mączka z łupiny orzecha włoskiego, otręby, sproszkowana celuloza, łupina kokosa, granulki kukurydzy, łodyga kłosa i łodygi tytoniu oraz pozostałości po ekstrakcji esencji roślinnej), papier, trociny, syntetyczne polimery rozdrobionej żywicy syntetycznej (np. kaolin, bentonit, kwaśna glina, itd.) oraz sproszkowany talk. Następujące substancje nośnikowe można stosować oddzielnie lub w mieszaninie więcej niż jednej spośród nich: krzemionka (np. ziemia okrzemkowa, piasek kwarcowy, uwodniony kwas krzemowy, krzemian wapnia), aktywowany węgiel drzewny i naturalny minerał (pumeks, atapulgit i zeolit), ziemia okrzemkowa, piasek i tworzywa sztuczne (np. polietylen, polipropylen, polichlorek winylidenu, itd.), nieorganiczne sproszkowane minerały obejmujące chlorek potasu, węglan wapnia, fosforan wapnia; nawozy sztuczne i oborniki, obejmujące siarczan amonu, fosforan amonu, mocznik, cytrynian żelazowo-amonowy (green ammonium).

Ciecze, które można stosować jako substancje nośnikowe, można wybrać spośród następujących substancji: woda, alkohole (np. metanol, etanol, izopropanol, butanol, glikol etylenowy, itd.), ketony (np. aceton, keton metylo-etylowy, keton diizobutylo-owy, cykloheksanon, itd.), etery (np. eter dietylowy, dioksan, metyloceluloza, tetrahydrofuran, etc.), węglowodory alifatyczne (np. kerosen, olej mineralny), węglowodory aromatyczne (np. benzen, toluen, ksylen, benzyna rozpuszczalnikowa, alki- lonaftalen, chlorowane węglowodory aromatyczne, chlorowane węglowodory alifatyczne, chloroben- zen, itd.), halogenowane węglowodory, amidy, sulfony, sulfotlenek dimetylu oleje roślinne i mineralne, oleje zwierzęce, itd.

W celu zemulgowania, zdyspergowania, solubilizowania i/lub zwilżenia składników aktywnych, można stosować surfaktanty, takie jak etery polioksyetylenowe alkoholi tłuszczowych, eter alkilowo-ary- lowy polioksyetylenowy, estry wyższych kwasów tłuszczowych i polioksyetylenowy, fosforany polioksyetyleno- wanych alkoholi lub fenoli, estry kwasu tłuszczowego i polioliu, kwas alkilo-arylosulfonowy, substancja

pochodząca z polimeryzacji kwasu naftalenosulfonowego, ligninosulfonian, pałeczki polimeru kopolimerów grzebieniowych (ang. polymer of comb-shaped copolymers sticks), naftalenosulfonian butylu, sulfoniany alkilowo-arylowe, sulfobursztynian alkilowy, smar sodowy, kondensaty alkoholu tłuszczowego i epoksyetanu, sole alkilotauryny, poli(kwas akrylowy) i hydrolizat białkowy; odpowiednie oligosacharydy lub polimery, takie jak polimery oparte na odrębnych monomerach winylowych, kwasie akrylowym, EO i/lub PO, albo ich kombinacje, na przykład (poli)alkohole lub poli(aminy).

W celu sporządzenia stabilnej dyspersji połączonych i/lub skojarzonych składników aktywnych można stosować adiuwant, taki jak żywica ksantanowa, krzemian magnezowo-glinowy, żelatyna, skrobia, eter celulozy, poli(alkohol)winylowy poli(octan winylu) i naturalne fosfolipidy (np., cefaliny i lecytyny) oraz syntetyczne fosfolipidy, bentonit, lignosulfonian, itd. Deflokulant, który stosuje się w celu uzyskania lepszej zawiesiny produktu, może być wybrany spośród adiuwantów obejmujących polimery kwasu naftalenosulfonowego i polimery fosforanów.

Jako czynnik przeciwpieniący można stosować organiczny krzem.

Nadające się do stosowania substancje koloryzujące obejmują nieorganiczne pigmenty, takie jak tlenek żelaza, tlenek tytanu i błękit pruski; oraz organiczne pigmenty/barwniki: barwniki alizarynowe i azowe oraz barwniki oparte na ftalocyjaninie i metalu, jak również pierwiastki śladowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Substancje koloryzujące mogą ewentualnie również zawierać inne dodatkowe składniki, takie jak ochronnej koloidy, kleje, zagęszczacze, substancje tiksotropowe, substancje penetrujące, stabilizatory i substancje sekwestrujące.

Preparat według niniejszego wynalazku można wytworzyć przez zmieszanie znanymi sposobami wymienionych składników aktywnych z konwencjonalnymi dodatkami. Konwencjonalne dodatki obejmują konwencjonalne wypełniacze i rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki, emulgatory, substancje dyspergujące, substancje klejące lub utralające, substancje zwilżające i/lub substancje hydroizolujące. W razie potrzeby, mogą one również zawierać substancje koloryzujące, stabilizatory, pigment, substancje przeciwpieniącą, konserwanty, zagęszczacze, wodę oraz inne środki wspomagające przetwórstwo.

Kompozycje te można nanosić bezpośrednio na obiekt, który ma być traktowany, stosując odpowiednie urządzenia, takie jak wyposażenie do opryskiwania lub opylania, i obejmują one również dostępne na rynku koncentraty kompozycji, które należy rozcieńczyć przed naniesieniem na obiekt.

Mieszaninę grzybobójczą według obecnego wynalazku która zawiera boskalid i chlorotalonil, można również stosować w połączeniu z innymi składnikami aktywnymi w celu, na przykład, rozszerzenia spektrum działania lub zapobieżenia powstawaniu oporności. Takie inne składniki aktywne obejmują środki grzybobójcze, środki bakteriobójcze, atraktanty, środki owadobójcze, środki roztoczbójcze, środki nicieniobójcze, regulatory wzrostu, środki chwastobójcze, środki ochronne, nawozy lub feromony chemiczne, itd.

Związki aktywne, boskalid i chlorotalonil, można, jak zaznaczono powyżej, nanosić jednocześnie lub oddzielnie, albo kolejno po sobie, przy czym kolejność nanoszenia przy oddzielnym stosowaniu zasadniczo nie wpływa na skuteczność ochrony i zwalczania.

Mieszaninę grzybobójczą według niniejszego wynalazku można stosować samodzielnie lub w postaci preparatu bądź też w innej wytworzonej postaci nadającej się do stosowania. Można stosować konwencjonalne sposoby nanoszenia mieszaniny, takie jak irygacja, opryskiwanie, rozpylanie, rozpraszanie i opylanie. Można ją również stosować jako proszek do suchego zaprawiania nasion, do zaprawiania nasion na sucho, do zaprawiania nasion na wilgotno, do zaprawiania nasion na mokro, zawiesinę do zaprawiania nasion, roztwór do zaprawiania nasion, rozpuszczalny w wodzie proszek do zaprawiania nasion, rozpuszczalny w wodzie proszek do zaprawiania gleby lub przez tworzenie cienkiej osłonki.

Podczas typowego traktowania części roślin, ilość nanoszonego związku aktywnego na ogół wynosi od 5–2000 g/ha, korzystnie 20–900 g/ha, a bardziej korzystnie 50–750 g/ha.

Przy traktowaniu nasion, ilość nanoszonego związku aktywnego wynosi 1–1000 g/100 kg nasion, a korzystnie 5–500 g/100 kg nasion.

Przy traktowaniu gleby, ilość nanoszonego związku aktywnego wynosi na ogół 0,1–10000 g/ha, a korzystnie 1–5000 g/ha.

Powyższe dawki są jedynie orientacyjne, a faktyczna dawka powinna być ustalona przez specjalistę w tej dziedzinie, zgodnie z koniecznością w danym przypadku i z uwzględnieniem zwłaszcza charakterystyki danej rośliny lub uprawy oraz stopnia zakażenia patogenami, które ma być zwalczane.

Ujawniono sposób zapobiegania lub zwalczania patogenów roślinnych przez oddzielne lub jednoczesne nanoszenie boskalidu i chlorotalonilu na nasiona, roślinę lub glebę, przed lub po posadzeniu roślin, albo przed lub po ich wysianiu, przez rozpylanie lub opylanie.

Mieszanina grzybobójcza według wynalazku, która zawiera boskalid i chlorotalonil, wykazuje efekt synergiczny. Działanie grzybobójcze mieszaniny grzybobójczej boskalidu i chlorotalonil jest znacznie wyższe niż suma dla każdego aktywnego związku. Innymi słowy, uzyskano nieprzewidywalny i faktyczny efekt synergistyczny, a nie działanie wyłącznie addytywne.

Przy stosunku wagowym aktywnych związków w mieszaninie grzybobójczej jak wskazano w niniejszym wynalazku obserwowany efekt synergistyczny jest bardzo wyraźny.

Dobłą skuteczność grzybobójczą mieszaniny grzybobójczej według niniejszego wynalazku można wykazać w następujących, przedstawionych poniżej wykonaniach. Aczkolwiek aktywność grzybobójcza pojedynczego związku aktywnego jest słaba, działanie mieszaniny grzybobójczej jest większe niż suma aktywności dla każdego związku aktywnego stosowanego oddzielnie.

W porównaniu z istniejącym stanem techniki, niniejszy wynalazek zapewnia liczne, omówione poniżej korzystne efekty.

Wynalazek niniejszy dostarcza mieszaniny grzybobójczej, przy której można uzyskać zwiększone korzyści w odniesieniu do ochrony i zwalczania, dzięki dwuskładnikowej kombinacji boskalidu i chlorotalonilu, przy której uzyskuje się efekt synergistyczny, rozszerzenie spektrum grzybobójczego i wiele działań przy jednej formulacji. Ponadto, z uwagi na różnice w mechanizmach boskalidu i chlorotalonilu, można zwiększyć skuteczność ochrony przeciwko chorobom i zmniejszyć występowanie oporności u patogenów.

#### PRZYKŁADY PRAKTYCZNEJ REALIZACJI WYNALAZKU

Dla lepszego objaśnienia niniejszego wynalazku, poniżej zamieszczono kilka korzystnych przykładów.

Praktyka kojarzenia składników aktywnych stanowiących różne pestycydy, aby wytworzyć inny pestycyd, jest skuteczną i szybką metodą opracowywania i badania nowych pestycydów oraz zapobiegania rozwijającej się oporności u patogenów rolniczych. Na ogół, po połączeniu różnych pestycydów obserwuje się trzy rodzaje skutków: efekt addytywny, efekt synergistyczny i efekt antagonistyczny. Jednakże, nie można przewidzieć, do której kategorii należy dana mieszanina i można to ustalić jedynie licznymi eksperymentami. Formulacje synergistyczne zwiększają skuteczność i zmniejszają ich zużycie, co znacznie spowalnia rozwijanie się oporności u patogenów. A zatem, stanowi to istotny sposób zapobiegania i zwalczania chorób.

Po przeprowadzeniu wielu testu przesiewowych, w których badano różne stosunki wagowe boskalidu i chlorotalonilu i analizowano wyniki, twórcy niniejszego wynalazku stwierdzili, że nowa kompozycja grzybobójcza, gdy jej składniki zmieszają się w konkretnym stosunku wagowym, zapewnia efekt synergistyczny zamiast prostego zsumowania skuteczności zmieszanych składników. Dla potwierdzenia zamieszczono niniejszym następujące przykłady:

##### *Przykład formulacji*

**P r z y k ł a d 1:** koncentrat zawiesinowy 2% boskalid +10% chlorotalonil

Boskalid	2%
Chlorotalonil	10%
Sól sodowa kondensatów naftalen-sulfonowany formaldehyd	10%
Żywica ksantanowa	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Składnik aktywny, dyspersant, substancję zwilżającą i wodę dokładnie zmieszano we wskazanych stosunkach. Po zmieleniu i/lub mieszanii przy wysokiej szybkości ścinania otrzymano koncentrat zawiesinowy 2% boskalidu + 10% chlorotalonilu.

**P r z y k ł a d 2:** zwilżalny proszek 20% boskalid + 4% chlorotalonil

Boskalid	20%
Chlorotalonil	4%
Dodecylosiarczan sodu	2%
Lignosulfonian sodu	5%

Biała sadza	10%
Kaolin	Uzupełnienie do 100%

We wskazanych stosunkach zmieszano składnik aktywny, różne dodatki i wypełniacze. Po ultradrobnyim zmieleniu w młynie otrzymano zwilżalny proszek 20% boskalidu + 4% chlorotalonilu.

Pr z y k ł a d 3: emulsja olej w wodzie 0,2% boskalid + 20% chlorotalonil

Boskalid	0,2%
Chlorotalonil	20%
N-metylopirolidon	15%
Dodecylobenzenosulfonian wapnia	5%
Emulgator rolniczy Nr	5%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Składniki aktywne, rozpuszczalniki, emulgatory dodano i rozpuszczono, uzyskując homogeniczną fazę olejową. Fazę wodną otrzymano przez zmieszanie rozpuszczalnego w wodzie składnika z wodą. Po zmieszaniu fazy olejowej i fazy wodnej przy wysokiej szybkości mieszania otrzymano emulsję olej w wodzie 0,2% boskalidu + 20% chlorotalonilu.

Pr z y k ł a d 4: 3. granulat dyspergowalny w wodzie 5% boskalid + 1,5% chlorotalonil

Boskalid	3,5%
Chlorotalonil	1,5%
Lignosulfonian	4%
Dodecylosiarczan sodu	5%
Mocznik	5%
Kaolin	Uzupełnienie do 100%

We wskazanych stosunkach dokładnie zmieszano składnik aktywny, dyspersant, substancję zwilżającą, substancje ułatwiające rozpadanie i wypełniacz. Zwilżalny proszek wytworzył się po zmieleniu pod strumieniem powietrza. Następnie zwilżalny proszek zmieszano z wodą i wytłaczano, z wytworzeniem ekstrudatu. Po przesianiu na sucho otrzymano granulki dyspergowalne w wodzie 3,5% boskalid + 1,5% chlorotalonilu.

Pr z y k ł a d 5: koncentrat zawiesinowy 20% boskalid + 0,2% chlorotalonil

Boskalid	20%
Chlorotalonil	0,2%
Sól sodowa kondensatów naftalen-sulfonowany	10%
Żywica	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
Woda	Uzupełnienie do 100%

We wskazanych stosunkach dokładnie zmieszano składniki aktywne, dyspersant, substancję zwilżającą i wodę. Po zmieleniu i/lub mieszaniu przy wysokiej szybkości ścinania otrzymano koncentrat zawiesinowy 20% boskalidu + 0,2% chlorotalonilu.

Pr z y k ł a d 6: zawiesina olejowa 7,5% boskalid + 2,5% chlorotalonil

Boskalid	7,5%
Chlorotalonil	2,5%
Sól sodowa sulfonowanych kondensatów naftaleno-formaldehydowych	5%
Żywica	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
Olej sojowy	do 100%

We wskazanych stosunkach dokładnie zmieszano składniki aktywne, dyspersant, substancję zwilżającą i wodę. Po zmieleniu i/lub mieszaniu przy wysokiej szybkości ścinania otrzymano zawiesinę olejową 7,5% boskalidu + 2,5% chlorotalonilu.

Pr z y k ł a d 7: zwilżalny proszek 1% boskalid + 10% chlorotalonil

Boskalid	1%
Chlorotalonil	10%
Dodecylosiarczan sodu	10%
Lignosulfonian sodu	5%
Biała sadza	10%
Kaolin	Uzupełnienie do 100%

Zwilżalny proszek wytworzono przez zmieszanie powyższych składników we wskazanych stosunkach, a następnie zmielenie i pulweryzację.

P r z y k ł a d 8: koncentrat zawiesinowy 50% boskalid + 1% chlorotalonil

Boskalid	50%
Chlorotalonil	1%
Etoksylogowany laurylosulfobursztynian disodu	10%
Modyfikowany lignosulfonian wapnia	5%
Żywica ksantanowa	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Koncentrat zawiesinowy wytworzono przez równomierne zmieszanie powyższych składników we wskazanych stosunkach, a następnie przez zmielenie.

P r z y k ł a d 9: 30% boskalid + 20% chlorotalonil emulsja olej w wodzie

Faza olejowa:

Boskalid	30%
Chlorotalonil	20%
Oleinian metylu	38%
Polistyren	3,7%

Faza wodna:

Żywica ksantanowa	0,07%
Sól sodowa produktów kondensacji sulfonowanego formaldehydu i kwasu naftalenosulfonowego	1%
Biocyd	0,2%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Boskalid i octan chlorotalonilu rozpuszczono w oleinianie metylu. Dodano polistyren i otrzymano fazę olejową. Składniki formułacji zmieszano jednorodnie i otrzymano fazę wodną. Emulsję olej w wodzie otrzymano przez dodanie fazy olejowej do fazy wodnej podczas mieszania.

P r z y k ł a d 10: zwilżalny proszek 25% boskalid + 1% chlorotalonil

Boskalid	25%
Chlorotalonil	1%
Lignosulfonian sodu	4%
Laurylosiarczan sodu	2%
Wysoce zdyspergowany kwas krzemowy	1%
Kaolin	Uzupełnienie do 100%

Zwilżalny proszek wytworzono przez zmieszanie powyższych składników we wskazanych stosunkach, a następnie przez zmielenie i rozdrobnienie.

P r z y k ł a d 11: 1% boskalid + 25% chlorotalonil powlekane granulki

Boskalid	1%
Chlorotalonil	25%
Glikol polietylenowy	3%
Wysoce zdyspergowany kwas krzemowy	1%
Węglan wapnia	Uzupełnienie do 100%

W mieszarce zmielone składniki aktywne równomiernie powleczono nośnikiem zwilżonym glikolem polietylenowym i otrzymano wolne od pyłu powlekane granulki.

P r z y k ł a d 12: zwilżalny proszek 20% boskalid + 70% chlorotalonil

Boskalid	20%
Chlorotalonil	70%
Dodecylosiarczan sodu	1%
Lignosulfonian sodu	1%
Biała sadza	1%
Kaolin	Uzupełnienie do 100%

Zwilżalny proszek wytworzono przez zmieszanie powyższych składników we wskazanych stosunkach, a następnie przez zmielenie i pulweryzację.

P r z y k ł a d 13: 20% boskalid + 60% chlorotalonil  
wyłaczane granulki

Boskalid	20%
Chlorotalonil	60%
Lignosulfonian	4%
Karboksymetyloceluloza	2%
Kaolin	Uzupełnienie do 100%

Składnik aktywny i adiuwanty zmieszano i zmielono i mieszaninę zwilżono wodą. Mieszaninę wytłaczano, a następnie wysuszono pod strumieniem powietrza.

Przykład 14: 1% boskalid + 50% chlorotalonil koncentrat zawieszinowy

Boskalid	1%
Chlorotalonil	50%
Polioksyetylenowany monoester suifobursztynianu disodu	10%
Zmodyfikowany lignosulfonian wapnia	5%
Żywica ksantanowa	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Koncentrat zawieszinowy wytworzono przez zmieszanie składników we wskazanych stosunkach, a następnie przez zmielenie.

Przykład 15: ZC 10% boskalid + 20% chlorotalonil

Atlox 4913	4%
Kwas cytrynowy	0,05%
Katalizator	0,1%
Woda	13%
Boskalid	10%
PAPI	1,35%
Solvesso 200	10%
Atlox <sup>TM</sup> 4913	16%
Dyspersant LFH	0,3%
Substancje przeciwpieniące	0,16%
Mocznik	8,4%
Chlorotalonil	20%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Fazę olejową utworzoną przez PAPI, boskalid i Solvesso 200 dodano do ciekłego roztworu zawierającego Atlox<sup>TM</sup>4913 i po mieszanii otrzymano emulsję. Mieszaninę ogrzewano i podczas dodawania katalizatora utrzymywano w 50°C przez 2 godziny. Po oziębieniu mieszaniny otrzymano kapsułkę z zawiesiną boskalidu.

Atlox<sup>TM</sup>4913, dyspersant LFH, substancję przeciwpieniącą, mocznik, chlorotalonil i wodę połączono w podanych stosunkach i po mieszanii przy wysokiej sile ścinania otrzymano koncentrat zawieszinowy.

Otrzymaną kapsułkę z zawiesiną boskalidu połączono z koncentratem zawieszinowym chlorotalonilu, dokładnie mieszano i otrzymano ZC 10% boskalid + 20% chlorotalonil.

Przykład 16: zawiesino-emulsja 5% boskalid + 15% chlorotalonil

Boskalid	5%
Chlorotalonil	15%
Solvesso 200	30%
Etoksylogowany olej rycynowy	4%
Laureylosulfobursztynian disodu	10%
Zmodyfikowany lignosulfonian wapnia	5%
Żywica ksantanowa	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Boskalid rozpuszczono w Solvesso 200. Dodano etoksylogowany olej rycynowy i otrzymano emulgowalny koncentrat boskalidu.

We wskazanych stosunkach jednorodnie zmieszano chlorotalonil, etoksylogowany laurylosulfobursztynian disodu i powyższe składniki, a następnie zmielono i otrzymano zawiesinę.

Zawiesino-emulsję otrzymano przez dodanie fazy olejowej zawierającej boskalid do zawiesiny zawierającej chlorotalonil.

Przykład 17: emulgowalny koncentrat 10% boskalid + 10% chlorotalonil

Boskalid	10%
Chlorotalonil	10%
Etoksylogowany olej rycynowy	5%
Dodecylobenzenosulfonian wapnia	3%

Powyższe składniki połączono, mieszano i otrzymano przezroczystą jednorodną fazę.

Przykład 18: koncentraty zawiesinowe do zaprawiania nasion 5% boskalid + 5% chlorotalonil

Boskalid	5%
Chlorotalonil	5%
Etoksylogowany laurylosulfobursztynian disodu	10%
Zmodyfikowany lignosulfonian wapnia	5%
Żywica ksantanowa	1%
Bentonit	1%
Glicerol	5%
PVP-K30	1%
Woda	Uzupełnienie do 100%

Koncentraty zawiesinowe do zaprawiania nasion wytworzono przez zmieszanie powyższych składników we wskazanych stosunkach, a następnie przez zmielenie.

Przykład 19: 20% boskalid + 80% chlorotalonil

Boskalid	20%
Chlorotalonil	80%

We wskazanych stosunkach mieszano jednorodnie boskalid i chlorotalonil.

W powyższych przykładach stosunki poddano w procentach wagowych.

Test biologiczny – oznaczenie synergizmu *in vitro*

Współczynnik toksyczności dla każdej spośród formułacji oraz ko-współczynnik toksyczności (wartość CTC) dla mieszanej formułacji wyznaczono metodą Sun Yunpei. Gdy  $CTC \leq 80$ , kompozycja wykazuje działanie antagonistyczne. Gdy  $80 < CTC < 120$ , kompozycja wykazuje działanie addytywne. Gdy  $CTC \geq 120$ , kompozycja wykazuje efekt synergistyczny.

Rzeczywisty współczynnik toksyczności (ATI) = (standardowa formułacja EC<sub>50</sub>/badana formułacja EC<sub>50</sub>) \* 100

Teoretyczny współczynnik toksyczności (TTI) = (współczynnik toksyczności formułacji A \* procent A w mieszanej formułacji) + (współczynnik toksyczności formułacji B \* procent B w mieszanej formułacji)

Ko-współczynnik toksyczności (CTC) = [rzeczywisty współczynnik toksyczności (ATI) mieszanej formułacji/teoretyczny współczynnik toksyczności (TTI) mieszanej formułacji] \* 100

Test 1: Badanie toksyczności dla mączniaka rzekomego pszenicy

Próbki wybrano spośród siewek pszenicy w tym samym okresie wzrostu w stadium trzeciego do czwartego liścia. Dla każdego traktowania wybrano trzy doniczki i każdą doniczkę opryskiwano 5 ml stosując wieżę do oprysku Potter (ang. potter spray tower) pod ciśnieniem 50 PSI, a każdą substancję chemiczną stosowano w 12 gradientach stężeń. Inokulację przeprowadzono po 24 godzinach od traktowania formułacjami.

Siewki pszenicy równomiernie opryskano zarodnikami mączniaka rzekomego pszenicy (zebranej z pola), a następnie siewki umieszczono w szklarni do hodowli.

Po 7 dniach badano wskaźnik choroby dla całej rośliny, zgodnie ze standardową klasyfikacją patologiczną dla mączniaka rzekomego pszenicy. Oznaczono skuteczność w zapobieganiu i zwalczaniu, a do obliczenia połowy maksymalnego skutecznego stężenia, EC<sub>50</sub>, stosowano uogólnioną metodą najmniejszych kwadratów. Do obliczenia ko-współczynnika toksyczności (CTC) stosowano metodą Sun Yunpei.

Tabela 1:

Wyniki badania toksyczności po stosowaniu formułacji według wynalazku do zapobiegania i zwalczania mączniaka rzekomego pszenicy

Badana formułacja	Stosunek	EC <sub>50</sub> (PPM)	ATI	TTI	CTC
Boskalid	–	16,23	100	/	/
Chlorotalonil	–	18,76	86,5	/	
Boskalid:Chlorotalonil	1:100	13,87	117,04	86,63	135,1
Boskalid:Chlorotalonil	1:50	11,23	144,46	86,76	166,5
Boskalid:Chlorotalonil	1:25	9,40	172,65	87,02	198,4
Boskalid:Chlorotalonil	1:10	8,42	192,82	87,73	219,8
Boskalid:Chlorotalonil	1:5	7,59	213,80	88,75	262,8
Boskalid:Chlorotalonil	1:1	8,50	190,88	93,25	240,9
Boskalid:Chlorotalonil	5:1	8,11	200,09	97,75	204,7
Boskalid:Chlorotalonil	10:1	8,66	187,37	98,77	189,7
Boskalid:Chlorotalonil	25:1	10,51	154,49	99,48	155,3
Boskalid:Chlorotalonil	50:1	11,25	144,32	99,74	144,7
Boskalid:Chlorotalonil	100:1	12,96	125,23	99,87	125,4

Jak można wywnioskować z Tabeli 1, gdy do zapobiegania i zwalczania mączniaka rzekomego pszenicy stosunek boskalidu do chlorotalonilu mieści się w zakresie 1:100 to 100:1, wszystkie wartości CTC są wyższe niż 120. Oznacza to, że zmieszanie tych dwóch składników we wskazanym zakresie wykazuje efekt synergistyczny. Efekt synergistyczny jest szczególnie widoczny, gdy składniki są obecne w stosunku 1:5.

Test 2: Badanie toksyczności dla szarej pleśni na ziemniakach

Próbki wybrano spośród sadzonek ziemniaków w samym okresie wzrostu w stadium trzeciego do czwartego liścia. Do każdego traktowania wybrano trzy doniczki i każdą doniczkę opryskano 5 ml stosując wieżę do oprysku Potter pod ciśnieniem 50 PSI, każdą substancję chemiczną stosowano w 12 gradientach stężeń. Inokulację przeprowadzono po 24 godzinach od traktowania formułacjami. Sadzonki ziemniaków równomiernie opryskano zarodnikami szarej pleśni z liści ziemniaków (zebranych z pola), a następnie sadzonki ziemniaków umieszczono w szklarni do hodowania.

Po 7 dniach badano wskaźnik choroby dla całej rośliny, zgodnie ze standardową klasyfikacją patologiczną dla szarej pleśni ziemniaka. Oznaczono skuteczność w zapobieganiu i zwalczaniu, a do obliczenia połowy maksymalnego skutecznego stężenia, EC<sub>50</sub>, stosowano uogólnioną metodą najmniejszych kwadratów. Do obliczenia ko-współczynnika toksyczności (CTC) stosowano metodę Sun Yunpei.

Tabela 2:

Wyniki badania po zastosowaniu formulacji według wynalazku do zapobiegania i zwalczania szarej pleśni ziemniaka

Badana formulacja	Stosunek	EC <sub>50</sub> (PPM)	ATI	TTI	CTC
Boskalid	–	15,23	100	/	/
Chlorotalonil	–	38,03	68,71	/	
Boskalid:Chlorotalonil	1:100	16,64	91,52	69,02	132,6
Boskalid:Chlorotalonil	1:50	13,23	115,15	69,32	166,1
Boskalid:Chlorotalonil	1:25	11,62	131,02	69,91	187,4
Boskalid:Chlorotalonil	1:10	10,16	149,91	71,55	209,5
Boskalid:Chlorotalonil	1:5	8,52	178,82	73,93	287,9
Boskalid:Chlorotalonil	1:1	9,19	165,76	84,36	241,9
Boskalid:Chlorotalonil	5:1	8,18	186,25	94,79	196,5
Boskalid:Chlorotalonil	10:1	8,28	184,01	97,16	189,4
Boskalid:Chlorotalonil	25:1	9,42	161,73	98,80	163,7
Boskalid:Chlorotalonil	50:1	10,56	144,21	99,39	145,1
Boskalid:Chlorotalonil	100:1	11,30	134,78	99,69	135,2

Jak można wywnioskować z Tabeli 2, gdy do zapobiegania i zwalczania szarej pleśni ziemniaka stosunek boskalidu do chlorotalonilu mieści się w zakresie 1:100 to 100:1, wszystkie wartości CTC są wyższe niż 120. Oznacza to, że zmieszanie tych dwóch składników we wskazanym zakresie wykazuje efekt synergistyczny. Efekt synergistyczny jest szczególnie widoczny, gdy składniki są obecne w stosunku 1:5.

#### Test 3: Badanie toksyczności dla plamistości liści kapusty

Próbki wybrano spośród sadzonek kapusty w tym samym okresie wzrostu. Do każdego traktowania wybrano trzy doniczki i każdą doniczkę opryskano 5 ml stosując wieżę do oprysku Potter pod ciśnieniem 50 PSI, każdą substancję chemiczną stosowano w 12 gradientach stężeń. Inokulację przeprowadzono po 24 godzinach od traktowania formulacjami. Sadzonki kapusty równomiernie opryskano zarodnikami plamistości liści kapusty z liści kapusty (zebranej z pola), a następnie sadzonki kapusty umieszczono w szklami do hodowania.

Po 7 dniach badano wskaźnik choroby dla całej rośliny, zgodnie ze standardową klasyfikacją patologiczną dla plamistości liści kapusty. Oznaczono skuteczność w zapobieganiu i zwalczaniu, a do obliczenia połowy maksymalnego skutecznego stężenia, EC<sub>50</sub>, stosowano uogólnioną metodą najmniejszych kwadratów. Do obliczenia ko-współczynnika toksyczności (CTC) stosowano metodę Sun Yunpei.

Tabela 3:

Wyniki testu toksyczności po zastosowaniu formułacji według wynalazku do zapobiegania i zwalczania plamistości liści kapusty

Badana formułacja	Stosunek	EC <sub>50</sub> (PPM)	ATI	TTI	CTC
Boskalid	–	26,13	100	/	/
Chlorotalonil	–	38,03	68,71	/	
Boskalid:Chlorotalonil	1:100	26,09	100,15	69,02	145,1
Boskalid:Chlorotalonil	1:50	22,54	115,91	69,32	167,2
Boskalid:Chlorotalonil	1:25	20,87	125,22	69,91	179,1
Boskalid:Chlorotalonil	1:10	15,17	172,30	71,55	240,8
Boskalid:Chlorotalonil	1:5	16,00	163,30	73,93	230,1
Boskalid:Chlorotalonil	1:1	15,40	169,64	84,36	220,9
Boskalid:Chlorotalonil	5:1	13,71	190,61	94,79	201,1
Boskalid:Chlorotalonil	10:1	14,20	184,01	97,16	189,4
Boskalid:Chlorotalonil	25:1	17,11	152,74	98,80	154,6
Boskalid:Chlorotalonil	50:1	18,12	144,21	99,39	145,1
Boskalid:Chlorotalonil	100:1	19,22	135,98	99,69	136,4

Jak można wywnioskować z Tabeli 3, gdy do zapobiegania i zwalczania plamistości liści kapusty stosunek boskalidu do chlorotalonilu mieści się w zakresie 1:100 to 100:1, wszystkie wartości CTC są wyższe niż 120. Oznacza to, że zmieszanie tych dwóch składników we wskazanym zakresie wykazuje efekt synergistyczny. Efekt synergistyczny jest szczególnie widoczny, gdy składniki są obecne w stosunku 1:10.

#### Test 4: Badanie toksyczności dla mączniaka rzekomego pomidorów

Próbki wybrano spośród sadzonek pomidorów w tym samym okresie wzrostu. Do każdego traktowania wybrano trzy doniczki i każdą doniczkę opryskano 5 ml stosując wieżę do oprysku Potter pod ciśnieniem 50 PSI, a każdą substancję chemiczną stosowano w 12 gradientach stężeń. Inokulację przeprowadzono po 24 godzinach od traktowania formułacjami.

Sadzonki pomidorów równomiernie opryskano zarodnikami mączniaka rzekomego na pomidorach (zebranych z pola), a następnie sadzonki pomidorów umieszczono w szklarni do hodowania.

Po 7 dniach badano wskaźnik choroby dla całej rośliny, zgodnie ze standardową klasyfikacją patologiczną dla mączniaka rzekomego pomidorów. Oznaczono skuteczność w zapobieganiu i zwalczaniu, a do obliczenia połowy maksymalnego skutecznego stężenia, EC<sub>50</sub>, stosowano uogólnioną metodą najmniejszych kwadratów. Do obliczenia ko-współczynnika toksyczności (CTC) stosowano metodę Sun Yunpei.

Tabela 4:

Wyniki badania toksyczności po zastosowaniu formułacji według wynalazku do zapobiegania i zwalczania mączniaka rzekomego pomidorów

Badana formułacja	Stosunek	EC <sub>50</sub> (PPM)	ATI	TTI	CTC
Boskalid	–	22,24	100	/	/
Chlorotalonil	–	32,27	68,91	/	
Boskalid:Chlorotalonil	1:100	26,29	84,58	69,22	122,2
Boskalid:Chlorotalonil	1:50	23,45	94,82	69,52	136,4
Boskalid:Chlorotalonil	1:25	17,88	124,37	70,11	177,4
Boskalid:Chlorotalonil	1:10	14,25	156,03	71,74	217,5
Boskalid:Chlorotalonil	1:5	12,50	177,97	74,09	257,1
Boskalid:Chlorotalonil	1:1	13,31	167,05	84,46	240,2
Boskalid:Chlorotalonil	5:1	11,86	187,55	94,82	197,8
Boskalid:Chlorotalonil	10:1	12,34	180,16	97,17	185,4
Boskalid:Chlorotalonil	25:1	14,64	151,86	98,80	153,7
Boskalid:Chlorotalonil	50:1	15,86	140,24	99,39	141,1
Boskalid:Chlorotalonil	100:1	17,13	129,80	99,69	130,2

Jak można wywnioskować z Tabeli 4, gdy do zapobiegania i zwalczania mączniaka rzekomego pomidorów stosunek boskalidu do chlorotalonilu mieści się w zakresie 1:100 to 100:1, wszystkie wartości CTC są wyższe niż 120. Oznacza to, że zmieszanie tych dwóch składników we wskazanym zakresie wykazuje efekt synergistyczny. Efekt synergistyczny jest szczególnie widoczny, gdy składniki są obecne w stosunku 1:1.

Test 5: Efekt synergistyczny ma miejsce wówczas, gdy grzybobójcza aktywność kompozycji aktywnych związków jest wyższa niż suma aktywności uzyskana dla każdego ze związków stosowanego pojedynczo. Oczekiwana aktywność dla danej kombinacji dwóch aktywnych związków można obliczyć według wzoru Colby'ego (patrz, S.R. Colby, "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds 1967, 15, 20–22), jak następuje:

Wówczas, gdy w sytuacji, w której stosuje się związek aktywny A w ilości stosowanej w mg/ha lub w stężeniu w mppm

X oznacza aktywność,;

Y oznacza aktywność, gdy stosuje się związek aktywny B w ilości stosowanej w ng/ha lub w stężeniu w nppm;

E oznacza aktywność, gdy stosuje się związki aktywne A i B w ilościach stosowanych w m i ng/ha lub w stężeniach w m i n ppm;

to wówczas:

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

Gdy rzeczywista aktywność grzybobójcza (O) jest wyższa od aktywności oczekiwanej (E), wówczas kompozycja jest bardziej skuteczna niż działania traktowane łącznie, to jest wykazuje efekt synergistyczny,

Dla zilustrowania niniejszego wynalazku poniżej zamieszczono jeden z przykładowych testów biologicznych.

*Działanie zapobiegające i zwalczające szarą pleśń ziemniaka*

Liście sadzonek ziemniaków w doniczkach opryskano koncentratem zawiesinowym związków aktywnych w określonym zakresie stężeń.

Następnego dnia, potraktowano rośliny inokulowano zawiesiną zarodników pleśni ziemniaczanej. Następnie doniczki pozostawiono do odstania na 24 godziny w pokoju o temperaturze 20–22°C w warunkach wysokiej wilgotności (90–95%). W tym czasie zarodniki wykiełkowały i strzępki przeniknęły do tkanki liścia. Następnego dnia, badane rośliny umieszczono znowu w szklarni w temperaturze 20–22°C i w warunkach wilgotności względnej 65–70% i hodowano przez następne siedem dni. Po tym czasie, rozwój pleśni na liściach określono przez obserwację wzrokową.

Związek aktywny/ Kombinacja związków aktywnych	Stężenie (ppm)	Stosunek	Obserwowana aktywność (%)	Aktywność według obliczenia Colby'ego (%)	Efekt synergistyczny
Boskalid	8	–	28	–	
Chlorotalonil	40	–	0	–	
Boskalid+ Chlorotalonil	8+40	1:5	84	28	Tak

### Zastrzeżenia patentowe

1. Mieszanina grzybobójcza, **znamienna tym**, że jako składniki aktywne zawiera, boskalid i chlorotalonil, przy czym stosunek wagowy boskalidu i chlorotalonilu wynosi 1:5.
2. Mieszanina grzybobójcza według zastr. 1, **znamienna tym**, że ilość boskalidu i chlorotalonilu stanowi 5–90% mieszaniny grzybobójczej.
3. Mieszanina grzybobójcza według zastr. 1 albo 2, **znamienna tym**, że ilość boskalidu i chlorotalonilu stanowi 10–80% mieszaniny grzybobójczej.
4. Mieszanina grzybobójcza, **znamienna tym**, że składniki aktywne jak określone w zastr. 1 miesza się z wypełniaczami i/lub surfaktantami.
5. Mieszanina grzybobójcza według zastr. 1, **znamienna tym**, że można ją sformułować do postaci rolniczo dopuszczalnych substancji chemicznych.
6. Mieszanina grzybobójcza według zastr. 5, **znamienna tym**, że mieszaninę tę stanowi koncentrat zawiesinowy, preparat do powlekania nasion, zwilżalny proszek, dyspergowalne w wodzie granule, kapsułki z zawiesiną, preparat typu ZC, powlekany granulaty, wytłaczany granulaty, emulgowalny koncentrat, mikroemulsja, emulsja olej w wodzie, tabletki musujące.
7. Sposób zwalczania patogenów roślinnych, **znamienny tym**, że na patogeny i/lub ich środowisko, albo na rośliny, części roślin, nasiona, glebę, miejsce, materiał lub obszar nanosi się mieszaninę grzybobójczą określoną w zastr. 1.
8. Sposób według zastr. 7, **znamienny tym**, że boskalid i chlorotalonil nanosi się jednocześnie albo oddzielnie lub kolejno po sobie.
9. Zastosowanie mieszaniny grzybobójczej określonej w zastr. 1 do zwalczania grzybów.
10. Zastosowanie według zastr. 9, w którym grzyby zwalcza się na zbożach, owocach, warzywach i uprawach przemysłowych.