

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 60446 B2
5(51) A 01 N 43/36



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 78723

(22) Заявено на 03.03.87

(24) Начало на действие
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 865 (32) 04.03.86 (33) CH

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № на

(45) Отпечатано на 28.07.95

(46) Публикувано в бюлетин № 4
на 14.04.95

(56) Информационни източници:
DE 2927480; GB 2024824
US 4229465

(62) Разделена заявка от рег.

(73) Патентоприитежател(и):

Ciba-Geigy AG, Basel (CH)

(72) Изобретател(и):

Theodor Staub, Basel (CH)

Heide Dahmen, Riehen (DE)

Robert Nyfeler, Basel (CH)

Robert Williams, Schoenenbuch (GB)

(74) Представител по индустриална
собственост:

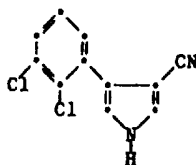
Георги Цветанов Перев, 1000 София
бул. "Васил Левски" 68, вх.2, ап.31

(86) № и дата на PCT заявка:

(87) № и дата на PCT публикация:

(54) СРЕДСТВО И МЕТОД ЗА БОРБА С ФИТОПАТОГЕННИ ГЪБИЧКИ

(57) Средството и методът са особено ефективни при Botrytis spp. и при третирането на листна маса, семена за посев или почви. Средството съдържа като активно вещество от 0,1 до 90% тегл. 3-циано-4-(2,3-дифенил)-пирол с формула



и спомагателни добавки. По метода за борба с фитопатогенни гъбички се прилага фунгицидно ефективно количество от горното средство.

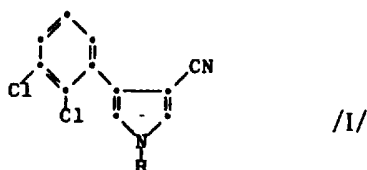
4 претенции

BG 60446 B2

(54) СРЕДСТВО И МЕТОД ЗА БОРБА С ФИТОПАТОГЕННИ ГЪБИ

Изобретението се отнася до средство и метод за борба с фитопатогенни гъби и по-специално с *Botrytis* spp.

Известно е, че N-ацетилираните пиролни производни представляват висококачествени растителни фунгициди, докато неацетилираните междинни продукти, един от които е 3-циано-4-/2,3-дихлорфенил/-пирол с формула I, имат ясно изразено по-слабо фунгицидно действие /1, 2, 3/.



Приложението на 3-циано-4-/2,3-дихлорфенил/-пиролът като фунгицидно средство не е известно.

Задачата на изобретението е да се предложат средство и метод за борба с фитопатогенни гъби и по-специално с *Botrytis* spp., осигуряващи висок фунгициден ефект.

Задачата се решава със средство, което съдържа като активно вещество от 0,1 до 99 % тегл. 3-циано-4-/2,3-дихлорфенил/-пирол с формула I заедно със спомагателни добавки.

Активното вещество се смесва и/или смила с обичайните спомагателни средства и образува т.нар. агрохимически заготовки, които се използват под формата на емулсионни концентрати, пасти за мазане, разтвори за директно разпръскване или разреждане, разреждени емулсии, прахове за разпръскване, разтворими прахове, гранулати, както и капсуловани заготовки.

Подходящи съотношения на използваните количества са в границите от 50 г до 5 kg активно вещество/ха (за предпочитане 100 г до 2 kg активно вещество/ха и особено 200 г до 600 г активно вещество/ха).

Като разтворители могат да бъдат използвани: ароматни въглеводороди, за предпочитане такива с дължина на въглеродната верига C_8-C_{12} , като например ксилолни смеси или субституирани нафталини, естери на фталовата киселина като например дибутил- или диоктилфталат, алифатни въглеводороди като например циклохексан или парафин, алкохоли или гликоли, както и техните етери и есте-

ри като етанолетиленгликол, етиленгликолмонетил- или етилов етер, кетони като циклохексанон, силно полярни разтворители като N-метил-2-пиридон, диметилсулфоокис или диметилформамид, както и епоксидирани растителни масла като епоксидирано кокосово, слънчогледово или соево масло, или вода.

Като твърди носители могат да се използват скални брашна за прахообразни средства и праховете, които ще се диспергират. Тези брашна могат да бъдат калцит, талк, каолин, монтморилонит или атапулгит. За подобряване на физичните свойства може да се добави още и силициева киселина или високодиспергирани полимеризати. Като зърнести адсорбтивни гранулатни носители могат да се използват порьозни видове като например пемза, тухлени трошки, сепиолит или бентонит, неадсорбционни носители, например калцит или пясък. Освен това могат да бъдат използвани и различни материали от органичен или неорганичен произход, които се гранулират предварително, например за предпочитане доломит или раздробени растителни остатъци: корково брашно или дървесни стърботини.

Особено предпочитани добавки, с които може да се осигури силно намаляване на използваните количества, са натурални или синтетични фосфолипиди от кепапиновия или лецитиновия ред. Приложими търговски форми са например диоктаноилфосфатидилхолин и дипалмититоилфосфатидилхолин.

Като повърхностноактивни съединения могат да се използват с активното вещество, според областта на приложение, и нейногенни, катионактивни и/или анионактивни повърхностноактивни вещества с добри емулгиращи, диспергиращи и омокрящи свойства.

Предпочитани повърхностноактивни вещества, които могат да бъдат използвани, са т.нар. водоразтворими сапуни, които имат предимство пред синтетичните повърхностноактивни вещества.

Като сапуни могат да бъдат използвани алкални, алкалоземни или субституирани амониени соли на висши мастни киселини ($C_{10}-C_{22}$), като например натриева или калиева сол на олеиновата или стеаринова киселина, или на смеси от натурални мастнокисели смеси, като например кокосово масло или маслена киселина. Може да се използва също и сол на мастнокисела лаоринова киселина.

Често се използват и синтетични повърхностноактивни вещества и особено мастни сулфонати, мастни сулфати, сулфонирани бензимидазолни производни или алкилсулфонати.

Като мастни сулфонати или сулфати по принцип могат да се използват алкални, алкалоземни или субституирани амониени соли с алкилна част C_8 до C_{22} , или алкилна част от ацилен остатък, като например натриева или калциева сол на лигнинсулфоновата киселина, на додецилсернокиселия естер или на мастно-алкохолна смес от натурални местни киселини. Тук спадат още и солите на естера на сярната и сулфоновата киселина от мастен алкохол-етиленов окис. Сулфонирани бенимидазолни производни съдържат за предпочитане 2-сулфокисели групи и например натриева, калциева или триетаноламина сол на додецилбензолсулфоновата киселина, на дибутилнафталинсулфоновата киселина, или на кондензационен продукт на нафталинсулфоновата киселина и формалдехида.

Могат да бъдат използвани също и съответните фосфати, като например соли на фосфорнокиселия естер на присъединителния продукт на *p*-нонилфенол-/4-14-етиленов окис/.

Като нейногенни повърхностноактивни вещества могат да се използват преди всичко полигликолетерни производни на алифатни или циклоалифатни алкохоли, наситени или ненаситени мастни киселини или алкилфеноли, които имат от 3 до 30 гликолетерни групи и 8 до 20 въглеродни атома в алифатния въглеродороден остатък и 6 до 18 въглеродни атома в алкиловия остатък на алкилфенола.

Други предпочитани нейногенни повърхностноактивни вещества са водоразтворимите, съдържащи от 20 до 250 етиленгликолетерни групи и от 10 до 100 пропиленгликолетерни групи в полипропиленгликола, етилендиаминополипропиленгликола и алкилполипропиленгликола с 1 до 10 въглеродни атома в алкилната верига. Посочените съединения съдържат по 1 до 5 етиленгликолни единици на единица пропиленгликол.

Като нейногенни повърхностноактивни вещества могат да бъдат използвани още и ноилфенолполиетоксиетанол, полигликолов етер на рициновото масло, производни на полиетилен-полипропилен, трибутилфеноксиполиетиленетанол, полиетиленгликол и октилфеноксиполиетоксиетанол.

Към катионактивните повърхностноактивни вещества спадат преди всичко кватернерни амониени соли, които имат като азотен заместител най-малко един алкилов остатък с 8 до 22 въглеродни атома и като други заместители-халогенирани алкилови, бензилови или нисши хидроксиалкилови остатъци. Солите могат да бъдат халогениди, метилсулфати или етилсулфати, като например стеарилтриметиламониен хлорид или бензилди/2-хлоретил/етиламониенбромид.

Другите използвани повърхностноактивни вещества са описани в познатата специална литература.

Като добавки могат да бъдат използвани още и стабилизатори, противопенители, регулатори на вискозитета, свързващи и слепващи вещества, разредители, както и други активни вещества за получаване на специален ефект.

Средството съгласно изобретението се прилага към фитопатогенните гъби и тяхното жизнено пространство във фунгицидно ефективно количество.

От фитопатогенните гъби се прилага по-специално срещу *Botrytis* spp., които нападат селскостопански растения, като например боб, ябълки, лоза, краставици, салати, лук и ягоди. Също могат да бъдат унищожени и други фитопатогенни гъби, принадлежащи към същия клас, като например *Pyricularia* и *Cereospora*.

Наред с изброените гъби могат да се посочат и следващите класове фитопатогенни гъби, които могат да бъдат унищожени със средството съгласно изобретението: *Ascomycetes*, като например: *Erysiphe*, *Sclerotinia*, *Puccinia*, *Monilia* и *Helminthosporium*; *Basidiomycetes*, като например: *Puccinia*, *Tilletia*, и *Phanerochaete*, както и *Osmycetes*, например: *Phytophthora*, *Plasmopara* *Pythium*. Действието срещу причинителя *Rhizoctonia solani* заслужава да бъде подчертано.

Със средството, съдържащо активното вещество, може да се третира листна маса (листно третиране). То може да бъде въведено в растението и през коренната система чрез почвата (системно действие), като растението се напоява с течна заготовка или субстанция в твърда форма, внесена в почвата, например под формата на гранулат (третиране на почвата). Методът за приложение може да бъде: разпръскване, разпращаване, разпръскване под формата на мъгла, напръскване, напудряне или поливане.

При обеззаразяване на семена средството, съдържащо активното вещество, се нанася върху тях като образува филм (образуване на повърхностен слой), при това семената се напояват с течна заготовка, напръскват се с нея или се покриват с пласт от твърда заготовка. Химическите методи за третиране могат да бъдат например: обеззаразяване чрез потапяне, попръскване, омокряне, навлажняване, сухо обеззаразяване.

Културните растения, които подлежат на обеззаразяване са зърнени култури, като например жито, ръж, ориз, овес, царевица, просо, и други растения като памук, захарно цвекло, соя, боб, грах.

3-циано-4-/2,3-дихлорфенил/-пирол се получава по метод, описан в литературата /4/.

Предимствата на предложеното средство и метод за борба с фитопатогенни гъби се състои в това, че активното вещество, съдържащо се в средството съгласно изобретението, се получава по опростена схема, тъй като се явява междинно съединение при получаване на известните N-ацетилирани пиролни производни, като независимо от това осигурява висок фунгициден ефект.

Изобретението се илюстрира със следните примерни изпълнения, в които всички количества са дадени в тегл. %.

I. Примери за получаване на заготовки с активното вещество съгласно изобретението.

Пример 1. Прах за пръскане, изпълнен в три варианта а, б и в.

	а	б	в	
Активно вещество	25	50	75	35
Натриевлигнинсулфонат	5	5	-	
Натриевлаурилсулфонат	3	-	5	
Натриевдиизобутил-нафталинсулфонат	-	6	10	
Октилфенолполиетиленгликолов етер /7-8 мола етиленов окис/	-	2	-	40
Силициева киселина силно диспергирана	5	10	10	
Каолин	62	27	-	45

Активното вещество се смесва добре с добавките и така получената смес се смила добре в подходяща мелница. Полученият прах за пръскане може да бъде смесван във всяко съотношение с вода. Получава се суспензия, с която се напръскват растенията, семената, използва се също и за третиране на листна маса.

Пример 2. Емулсионен концентрат.

Активно вещество	10
Октилфенолполиетиленгликолов етер /4-5 мола етиленов окис/	3
Калциев додецилбензолсулфонат	3
Полигликолов етер на рициново масло /35 мола етиленов окис	4
Циклохексанон	30
Ксилолна смес	50

От този концентрат могат да бъдат получени емулсии с всякаква концентрация чрез разреждане с вода. С тях могат да бъдат обработени семена за посев по всякакъв начин.

Пример 3. Прахообразно средство, изпълнено в два варианта а и б.

	а	б
Активна вещество	5	8
Талк	95	-
Каолин	-	92

Активното вещество се смесва с носителите и заедно с тях се смила в подходяща мелница. Получава се готово за употреба прахообразно вещество, което е подходящо за сухо обеззаразяване на растения-семена за посев.

Пример 4. Екструдирани гранулат.

Активно вещество	10
Натриев лигносулфонат	2
Карбоксиметилцелулоза	1
Каолин	87

Активното вещество се смесва с добавката, смила се и се омокря с вода. Тази смес се екстудира и накрая се подлага на въздушно сушене.

Пример 5. Обвиващ гранулат.

Активно вещество	3
Полиетиленгликол с молекулно тегло 200	3
Каолин	94

Фино смляно активно вещество се слага едновременно с каолина предварително омокрен с полиетиленгликола в смесител. По този начин се получава обезпрашен обвиващ гранулат. Ако в същия смесител се добави след кратко време определеното количество житни семена за посев, се получават обвити семена за посев.

Пример 6. Суспензионен концентрат.

Активно вещество	40
Етиленгликол	10

Нонилфенолполиетиленгликолов етер /15 мола етиленов окис/	6
N-лигнинсулфонат	10
Карбоксиметилцелулоза	1
37 %-ен воден разтвор на формалдехид	0,2
Силиконово масло под формата на 75 %-на водна емулсия	0,8
Вода	32

Фино смляната активно вещество се смесва добре с добавките. По този начин се получава суспензионен концентрат, от който може да се получи желана концентрация на суспензията чрез разреждането му с вода. Такива суспензии са подходящи за третиране на листната маса и за обеззаразяване на семена за посев (обеззаразяване чрез потапяне, обеззаразяване чрез напръскване).

Обеззаразяване чрез омокряне. 80 г сухи житни семена, например царевични, се смесват в затворен съд с активното вещество под формата на водна суспензия, емулсия или разтвор. Количеството на активното вещество спрямо това на сухите житни семена трябва да бъде от 0,06 до 0,001 % тегл.

II. Биологични примери.

Пример 1. Действие срещу *Botrytis cinerea* по ябълковите плодове.

Третирант се изкуствено заразен ябълки, като върху заразените места се капва от разтвора за шприцване (0,006 % активно вещество), получен от праха за шприцване на активната субстанция. Третираните плодове се инокулират с *Botrytis cinerea* и се съхраняват в продължение на една седмица при висока влажност на въздуха при 20°C.

При отчитане на резултатите от опита се преброяват наранените места и от това се прави извод за фунгицидната активност на изпитваната субстанция. Активното вещество довежда нападението от гъби, взето за 100 %, в сравнение с нетретираните контролни плодове до по-малко от 5 %.

Пример 2. Действие срещу *Pyricularia oryzae* върху ориз.

Оризови растения се напръскват след двуседмично отглеждане с шприцващ разтвор (0,02 % активна субстанция), получен от шприцващ прах на активното вещество. След 48 часа третираните растения се заразяват с конидиева суспензия на гъби. След инкубационен период от 5 дни се установява нападението от гъби.

Влажността на въздуха е 95-100 %, а температурата е 24°C. Активното вещество показва ясно изразено задържане на нападение от гъбите *Pyricularia oryzae*. То намалява нападението от гъби до по-малко от 10 %.

Пример 3. Действие срещу *Sergoapora arachidicola* върху фъстъци.

a/ остатъчно-защитно действие

10-15 см високи фъстъчни растения се напръскват с разтвор за шприцване (0,02 % активна субстанция), който е получен от шприцващ прах на активната субстанция, и 48 часа след това се заразяват с конидиева суспензия от гъби. Заразените растения се инкубират в продължение на 72 часа при 21°C и висока влажност на въздуха и накрая се поставят в парник, докато се появят типичните петна по листата. Оценяването на фунгицидното действие се извършва 12 дни след заразяването въз основа на броя и големината на получените петна.

b/ системно действие

Фъстъчни растения високи 10-15 см се поливат с шприцващ разтвор на активното вещество (0,006 % активна субстанция, отнесена спрямо обема на пръстта). След 48 часа третираните растения се заразяват с конидиева гъбна суспензия и се инкубират в продължение на 72 часа при около 21°C и висока влажност на въздуха. Накрая растенията се поставят в парник и след 11 дни се оценява нападението от гъби.

В сравнение с нетретираните заразени контролни растения (брой и големина на петната, равни на 100 %), фъстъчните растения които са третирани с активно вещество, показват по-малко от 10 % редуцирано заразяване.

Пример 4. Действие срещу *Helminthosporiumgramineum*.

Пшеничени семена се заразяват със суспензия от гъбни спори и отново се изсушават. Заразените семена се обеззаразяват със суспензия на изпитваната субстанция, получена от прах за шприцване (600 ч/мил активно вещество отнесено спрямо теглото на семената). След два дни семената се поставят в петриев панички с агар и след още четири дни се отчита развитието на гъбните колонии около семената. Броят и големината на гъбните колонии служат за оценяване на изпитваната субстанция. Активното вещество намалява нападението от гъби (0 до 10 %).

Пример 5. Действие срещу *Pusartum hivale*.

Житни семена се заразяват със суспензия от гъбни спори, след което се сушат. Заразените семена се обеззаразяват със суспензия от изследваната субстанция, получена от прах за шприцване (600 ч/мил активно вещество отнесено спрямо теглото на семената). След два дни семената се пренасят в петриев панички с агар и след още четири дни се отчита развитието на гъбните колонии около семената. Броят и големината на гъбните колонии показват активността на изследваната субстанция. При семената, третирани с прах за шприцване, който съдържа активно вещество, развитието на гъбните колонии е почти напълно спряно (0 до 5 %).

Пример 6. Действие срещу *Tillotia tritisi*.

Ечемичени семена се заразяват със суспензия от спори на гъби и след това се сушат. Заразените семена се обеззаразяват със суспензия, получена от прах за шприцване (600 ч/мил активно вещество спрямо теглото на семената). След два дни семената се поставят в петриев панички с агар и след четири дни се отчита развитието на гъбните колонии около семената. Броят и големината на гъбните колонии служат за оценяване на изследваната субстанция. Активното вещество намалява нападението от гъби (0 до 10 %).

Пример 7. Действие срещу *Botrylia oinerea*, *Fusarium nivale*, *Helminthosporium toros*, *Monilinia fructicola* (агарен тест).

Активното вещество се внася много внимателно в една стерилна, течна, охладена до 50°C агар-хранителна среда и се поставя в петриев панички. Концентрацията съответства на количеството на субстанцията /в ч/мил/ в хранителната среда. След като хранителната среда се втвърди, средната част на петрито се заразява с гъби-агарна кръгла площ с диаметър 6 мм. Тези агарни кръгчета от петриева култура на изследваните гъби се правят с тапопробивач и се обръщат с горната страна надолу върху третирания агарна повърхност. Заразените петрита се инкубират при 20-24°C.

След като растящите гъби в паралелните контролни петрита (без добавка на активно вещество) покриват 3/4 от агарната повърхност, започва да се отчита растежът на мицелите в третирания петрита и техният растеж се контролира по-нататък ежедневно. Стойностите се нанасят на милиметрова хартия. От графиката се определя стойността ЕС-50, което означава онази концентрация, при която растежът на гъбите е намален до 50 %.

След като растящите гъби в паралелните контролни петрита (без добавка на активно вещество) покриват 3/4 от агарната повърхност, започва да се отчита растежът на мицелите в третирания петрита и техният растеж се контролира по-нататък ежедневно. Стойностите се нанасят на милиметрова хартия. От графиката се определя стойността ЕС-50, което означава онази концентрация, при която растежът на гъбите е намален до 50 %.

III. Сравнителни данни.
3-циано-4-фенилпиrolни производни /1, 2 и 3/ се изпитват за сравнение с гъбите *Botritic cinerea*, *Fusarium nivale*, *Helminthosporium teres*, *Monilinia fructiicola*.

Концентрациите на активното вещество в хранителните среди е 100 ч/мил, 10 ч/мил, 1 ч/мил, 0,1 ч/мил, 0,01 ч/мил (100 ч/мил са равни на 0,01 % активна субстанция).

Данните за съединенията с обща формула /II/ са дадени в таблица 1.

Данните за съединенията с обща формула /II/ са дадени в таблица 1.

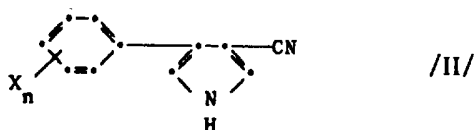


Таблица 1

№ по ред	X _n	Температура на топене, °C
8	H	129-131
9	2-Cl	137-139
10	3-Cl	147
11/1/	2,3-Cl ₂	153
12	2-CF ₃	105-107
13	2-Br	145
14	2-CH ₃	115-118

Тези съединения са използвани срещу четири различни фитопатогенни гъби и показ-

ват ЕС-50 стойности (в ч/мил активна субстанция), отразени в таблица 2:

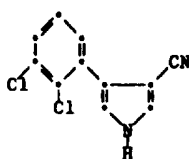
Таблица 2.

Гъба	Съединение с пореден №						
	8	9	10	11	12	13	14
B.oinerea	10,0	1,1	0,9	0,7	1,0	1,5	3,4
F.nivala	15,0	2,0	1,9	0,36	0,8	0,85	3,0
H.teres	15,0	4,5	1,8	0,75	3,0	2,3	9,0
M.fruticola	3,0	1,0	1,7	0,6	0,8	1,4	1,8

От таблиците с №№ 1 и 2 е видно, че от всички 3-циано-4-фенилпиролни производни само съединението с № 11, което съответства на активното вещество от предложеното средство съгласно изобретението, показва задържане при необичайно ниски концентрации на активно вещество, докато за постигане на същия резултат останалите съединения имат значително по-високи концентрации.

Патентни претенции

1. Средство за борба с фитопатогенни гъби, характеризиращо се с това, че като активно вещество съдържа от 0,1 до 99 % тегл. 3-циано-4-/2,3-дифенил/-пирол с формула



заедно със спомагателни добавки.

2. Метод за борба с фитогенни гъби, характеризиращ се с това, че гъбите и тяхното жизнено пространство се третират с фунгицидно ефективно количество от средството съгласно претенция 1.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че от фитопатогенните гъби се прилага по-специално срещу *Botrytis* spp.

4. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че се третират листна маса, почва или семена за посев.

Литература

1. DE OS 2 927 480.
2. GB 2 024 824.
3. US 4 229 465.
4. Tetrahedron Letters /1972/ 5337/.

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: К. Димитрова

Редактор: Р. Николова

Пор. 37450

Тираж: 40 ЗС