



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 027 367** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **A 01 N 43/653// (A 01 N 43/653, 43:36)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5010330/04, 19.11.1991

(30) Приоритет: 20.11.1990 СН 3682/90

(46) Дата публикации: 27.01.1995

(56) Ссылки: Заявка ЕР N 206999, кл. С 07D405/04, опубл.1986. Заявка Великобритании N 2098607, кл. С 07D233/60, 1982. Заявка ЕР N 354182, кл. А 01N 43/653// (А 01N 43/653,43:36), 1990.

(71) Заявитель:
Циба-Гейги АГ (СН)

(72) Изобретатель: Эндрю Лидбитер[GB],
Бернхард Штек[DE], Роберт Ньюфелер[СН]

(73) Патентообладатель:
Циба-Гейги АГ (СН)

(54) **ФУНГИЦИДНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ РАСТЕНИЙ**

(57) Реферат:

Использование: сельское хозяйство, химические средства защиты растений. Сущность изобретения: фунгицидное средство содержит 5-75% активного ингредиента - смесь 1-{2-[2-хлор-(4-хлорфенокси)

-фенил]-4-метил-1,3-диоксалан-2-илметил}
-1Н-1,2,4-триазола и
4-(2,2-дифтор-1,3-бензодиоксол-7-ил)
-1Н-пиррол-3-карбонитрила при массовом соотношении 1 : 66 - 10 : 1 соответственно, остальное - целевые добавки. 3 табл.

RU 2 027 367 C1

RU 2 027 367 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 027 367** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **A 01 N 43/653// (A 01 N 43/653, 43:36)**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5010330/04, 19.11.1991

(30) Priority: 20.11.1990 CH 3682/90

(46) Date of publication: 27.01.1995

(71) Applicant:
Tsiba-Gejgi AG (CH)

(72) Inventor: Ehndrju Lidbiter[GB],
Bernkhard Shtek[DE], Robert Njufeler[CH]

(73) Proprietor:
Tsiba-Gejgi AG (CH)

(54) **FUNGICIDAL COMPOSITION FOR PLANTS**

(57) Abstract:

FIELD: agriculture; chemical plant protection. SUBSTANCE: fungicidal composition contains active ingredient (5-75%). The active ingredient is mixture of 1-{2-[2-chloro-(4-chlorophenoxy)-phenyl]-4-methyl-1,3-dioxalane-2-yl-methyl-1H-1,2,4-triaz

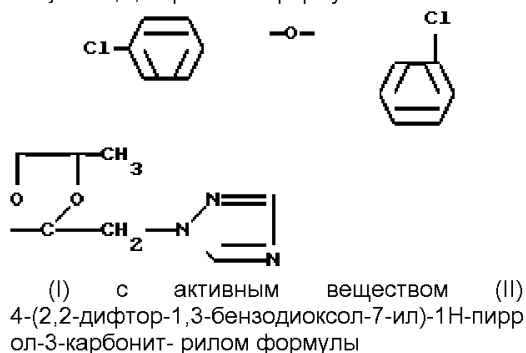
ole and 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxole-7-yl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile. The mass ratio is 1:66 respectively. The rest are additives for control of certain targets. EFFECT: more reliable control of fungi. 3 tbl

Изобретение относится к фунгицидным средствам с синергетически возрастающим действием против болезней растений и против поражения микроорганизмами на растительном материале для размножения, особенно для протравливания семян.

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

Было найдено, что комбинация активного вещества [1]

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



(II) приводит к синергетически возрастающей активности при борьбе или предупреждении болезней растений.

Соединение формулы II описывают как противогрибковое активное вещество. Оно отличается прежде всего как контактный противогрибковый препарат.

Соединение формулы I также описано как противогрибковое активное вещество. Действие этого производного триазола основывается на торможении биосинтеза эргостерина.

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

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

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

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

Комбинация активных веществ I и II по

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

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

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

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

При этом активные вещества формул I и II применяют в неизменной форме или предпочтительно вместе с обычными в рецептурной технике вспомогательными средствами и поэтому перерабатывают их известным образом, например, в эмульсионные концентраты, способные к нанесению пасты (например, для защиты древесины), непосредственно распыляемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, смачивающиеся порошки, растворимые порошки, средства для опыливания, грануляты, а также в капсулы, например, из полимерных веществ. Способы применения, как разбрызгивание, распыление, опыливание, разбрасывание, обмазывание или разливание, так же как и вид средства, выбирают соответственно в зависимости от целей, к которым стремятся, и от данных соотношений.

Рецептуры, т.е. содержащие активное

вещество формул I и II средства и, в случае необходимости, твердую или жидкую добавку, средства, препараты или составы получают известным образом, например хорошим перемешиванием и/или измельчение активных веществ с наполнителями, как, например, с растворителями, твердыми наполнителями и, в случае необходимости, с поверхностно-активными веществами.

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

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

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

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

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

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

Смачивающийся порошок, %: а) б) с)

Активное вещество I:II = =2(а): 3,9(б): 1,4(с): 1 25 50 75 Na-лигнинсульфонат 5 5 - Na-лаурилсульфат 3 - 5

Na-диизобутилнафта- линсульфонат - 6 10
Простой октилфенолполи-
этиленгликолевый
эфир (7-8 мол. оксида этилена) - 2 -
Высокодисперсная кремниевая кислота 5
10 10 Каолин 62 27 -

Активное вещество хорошо перемешивают с добавками и хорошо измельчают в соответствующей мельнице. Получают смачивающиеся порошки, которые

можно разбавлять водой до суспензий любой требуемой концентрации. С помощью таких растворов можно осуществлять обработки листьев на растительных культурах, а также мокрое или влажное протравливание на способном к размножению материале, например на семенах зерновых культур или на клубнях растений.

Эмульсионный концентрат, %:

Активное вещество (I:II = 3:2) 10

10 Простой октилфенолполи-
этиленгликолевый эфир (4-5 мол. оксида
этилена) 3

Са-додецилбензолсульфонат 3

Простой полигликолевый

15 эфир касторового масла (35 мол. оксида
этилена) 4 Циклогексанон 30 Смесь ксилолов
50

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

20 Средство для опыливания, %: а) б)

Активное вещество (I:II = 1:4 и 1:1) 5 8
Тальк 95 - Каолин - 92

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

Экструдированный гранулят, %:

30 Активное вещество (I:II = 10:3) 13

Na-лигнинсульфонат 2

Карбоксиметилцеллюлоза 1 Каолин 84

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

Гранулят в оболочке, %: Активное
вещество (I:II = 5:3) 8

Полиэтиленгликоль (мол. масса 200) 3
Каолин 89

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

Суспензионный концентрат, %:

45 Активное вещество (I:II = 5:3) 40
Пропиленгликоль 10

Простой нонилфенолполи-

этиленгликолевый эфир (15 мол. оксида
этилена) 6 Na-лигнинсульфонат 10
Карбоксиметилцеллюлоза 1

50 Силиконовое масло (в форме 75%-ной
водной эмульсии) 1 Вода 32

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

Биологические примеры.

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

Ожидаемое действие E для данной комбинации активных веществ, например, двух фунгицидов подчиняется так называемой формуле КОЛБИ и может быть вычислено следующим образом COLBY, LP. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination", Weeds 15, с.20-22.2) (LIMPEL and al, 1062" Weeds contr olby...certain combinations". Proc. NEWCL, том 16, с. 48-53):

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

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

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

E = ожидаемое действие фунгицидов I + +II при р + qг AS/га нормы расхода (сложенное действие), в этом случае по КОЛБИ: $E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$.

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

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

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

Для сравнения служит непротравленный посевной материал такого же происхождения.

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

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

ожидаемое действие (E):

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

Напротив, как можно констатировать в следующей таблице, для этого опыта (N 10), достигнутое на практике действие 78% значительно выше, чем ожидаемое.

По сравнению с отдельно применяемыми активными веществами I (опыт N 2, 3 и 4) и II (опыт N 5, 6, 7 и 8) смеси активных веществ I и II, как видно из следующей таблицы, показывают скачкообразно повышенную активность.

Как видно из табл.1, обработки 9-15, при которых компоненты I и II изменяли в широком пределе соотношений компонентов смеси, имеют определенно повышенное, т.е. синергетическое действие.

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

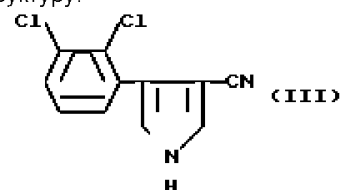
Смеси двух фунгицидов, согласно данному изобретению испытывали, сравнивая с аналогичной ближайшей смесью известной из уровня техники.

Сравнивали следующие смеси:

X - смесь согласно представленному изобретению I:II = 1:1; 1:10 до 1:3.

A - смесь, согласно EP-A-354182, III:II = 1:1; 1:10 до 1:3.

При этом активноедействующее вещество из уровня техники имеет следующую структуру:



Все активноедействующие вещества были приготовлены в виде распыляющегося порошка согласно вышеприведенному примеру (с 50% активноедействующего вещества).

Были проведены биологические примеры на коре (*Venturia*) и на гниющих яблоках (*Botrytis*).

Каждая концентрация распыляющейся смеси производилась в трех повторениях. Для оценки брали среднее значение по трем результатам.

1. Остаточно-протективное действие на яблоки.

Штеклинги яблони с длиной свежих побегов 10-20 см обрызгивали разбавленным бульоном для распыления и по истечении 24 ч индуцировали суспензией конидий грибка. Растение инкубировали 5 дней при относительной влажности воздуха 90-100% и следующие 10 дней оставляли в теплице при 200-24°C. Оценку по сбрасыванию коры осуществляли спустя 15 дней после инфекции (см. табл.2).

Как видно из данных опыта, смесью по данному изобретению при небольшом количестве препарата достигается значительно более высокое (и практически полное) действие против сбрасывания коры.

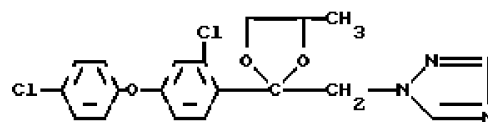
2. Действие против *Botrytis cinerea* на плодах яблок.

Резидиально-протективное действие.

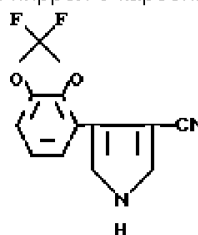
Искусственно поврежденные яблоки были обработаны таким образом, раствор для опрыскивания напыскивали на поврежденные места наружной стороны кожуры. Обработанные фрукты затем инокулировали суспензией спор гриба и в течение одной недели инкубировали при высокой влажности воздуха и температуре около 20°C. По числу и величине подгнивших поврежденных мест определяли фунгицидное действие тестирующего вещества (см. табл.3).

Формула изобретения:

ФУНГИЦИДНОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ РАСТЕНИЙ, включающее активный ингредиент - смесь 1-{ 2-[2-хлор-4-(4-хлорфенокси)фенил]-4-метил-1,3-диоксала н- 2-илметил}-1Н-1,2,4-триазола формулы I



и производного 1Н-пиррол-3-карбонитрила и целевые добавки, отличающееся тем, что в качестве производного 1Н-пиррол-3-карбонитрила оно содержит 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодиоксол-7-ил)-1Н-пиррол-3-карбонитрил формулы II



при массовом соотношении I : II от 1 : 66 до 10 : 1 и следующем содержании ингредиентов, мас. %:

Активный ингредиент - 5 - 75

Целевые добавки - Остальное

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

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

Таблица 2

Общая концентрация актив- нодействующего вещества 1:1, ppm	Действие А II:III, %	Действие X II:I, %
6 + 6	97	99
2 + 2	77	92

Таблица 3

Общая концентрация смеси активнодействующего веще- ства, ppm	Действие А II:III, %	Действие X II:I, %
20 + 20	68	77
2 + 2	72	60
60 + 6	93	100
20 + 6	67	100
20 + 2	60	90
6 + 2	0	80
6 + 0,6	0	43
2 + 0,2	0	20