

Invenția se referă la agricultură, în special, la compozițiile fungicide conținând două sau trei componente active bazate pe metalaxil.

Se cunoaște că metalaxilul cu formula

este dotat cu un atom \*C asimetric și se poate descompune în enantiomer în mod uzual [1]. R-enantiomerul este considerabil mai superior decât S-enantiomer în domeniul activității fungicide și practic a fost privit ca un mecanism de acțiune autentic.

Metalaxilul comercial este accesibil în formă de racemat. În același fel compozițiile de metalaxil racemat cu mancozeb, clorotalonil, preparate de cupru, folpet, fluazinam sau cimoxanil au devenit cunoscute în lumea comercială sau pe altă cale [2].

Anterior în practică niciodată nu a fost necesar de a descompune racematul, din care jumătate constă din R-enantiomerul dorit.

A fost descoperit că R-metalaxilul în stare pură sau în cantitate de 70% în compoziții cu ingrediente active IIA - IIF are o acțiune sinergetică sporită, care în unele cazuri depășește acțiunea compozițiilor cunoscute anterior pe bază de racemat de 10 ori, fiind cunoscut că jumătate de racemat constând din R-enantiomer se cuvine de așteptat un exces de acțiune de aproximativ 2 sau 3 ori.

Esența invenției constă în aceea că compoziția fungicidă formată din amestec de componente active, din care unul este metalaxil, conținând peste 70% mas. de R-enantiomer, iar compoziția conține două sau trei componente active selectate din: mancozeb (IIA), clorotalonil (IIB), compuși anorganici de cupru (IIC), folpet (IID), fluazinam (IIE) sau cimoxanil (IIF), fiind totodată posibil de inclus (IIF) în amestec cu al treilea component selectate din grupa (IIA) până la (IIE).

În special invenția se referă la compozițiile, care includ metalaxil, conținând R-enantiomer într-o cantitate peste 85% mas. de preferință peste 92% mas. în special metalaxil conținând R-enantiomer pur liber de la S-enantiomer.

Prezența invenției se referă, de asemenea, la un procedeu de combatere a fungilor, care include tratarea unei părți, de exemplu, a plantei infectate de fungi în orice succesiune sau simultan, a) cu componentul I sau b) un ingredient activ cu formula II.

Este avantajos, când raportul amestecului a două ingrediente active I : II constituie de la 10 : 1 până la 1 : 100, preferabil de la 5 : 1 până la 1 : 30. În unele cazuri sunt avantajoase amestecurile, în care raportul substanțelor active I : II constituie 1 : 1 până la 1 : 20, de exemplu 2 : 5; 1 : 4; 1 : 8 sau 1 : 10.

Amestecurile ingredientelor active I + II conform prezentei invenții posedă proprietăți sporite curative, preventive și somatice fungicide pentru protecția plantelor cultivabile. Compozițiile ingredientelor active, conform invenției pot fi utilizate pentru prevenirea sau combaterea microorganismelor, care afectează plantele sau unele părți (fructe, flori, frunze, tulpini, tubercule sau rădăcini ) ale diferitelor culturi de plante utile, astfel concomitent pratejându-se și acele părțiale plantelor, care cresc mai târziu. În special, aceste compoziții sunt utile pentru combaterea microorganismelor, care posedă o sensibilitate redusă față de metalaxil.

Amestecurile de ingrediente active cu formulele I și II sunt utilizate, în special, în formă de compoziții. R-metalaxilul (formula I) și ingredientul activ cu formula II pot fi aplicate pentru tratarea simultană sau administrare succesivă, la necesitate, împreună cu ingrediente, surfactanți sau alte suplimente aplicate în tehnologia de receptură.

Ingredientele și suplimentele aplicate pot fi solide sau lichide și reprezintă substanțe aplicate, de obicei, în tehnologia de receptură, de exemplu, substanțe minerale naturale sau regenerare, solvenți, dispersanți, agenți umectanți substanțe adezive, agenți de gonflare, lianți sau îngrășăminte.

Procedeu preferabil de administrare a compoziției de ingrediente active, incluzând cel puțin ingredientele active I și II, este aplicarea acestora pe părțile plantei aflate deasupra solului, în special, pe frunze. Frecvența și rația aplicării acestora depinde de condițiile biologice și climaterice de dezvoltare a patogenului. Ingredientele active pot, însă, să pătrundă în plantă și prin rădăcini din sol (acțiune somatică) dacă solul este impregnat cu substanță lichidă sau dacă substanța se introduce în sol în stare solidă, de exemplu, în formă de granule.

Compoziții combinației sunt utilizați în stare neschimbată sau, preferabil, împreună cu suplimente incluse convențional în tehnologia uzuală și deci sunt utilizați prin procedeul cunoscut, de exemplu, în stare de emulsii, paste, soluții pulverulente, emulsii diluate, pulberi umectatoare, pulberi solubile, dusturi, granule sau incapsulate, de exemplu, într-o substanță polimeră.

În ceea ce privește natura compozițiilor, metodele de aplicare, cum ar fi pulverizarea, stropirea, aplicarea pulberii, împrăștierea grundului sau udarea, se selectează corespunzător problemelor stabilite și circumstanțelor. Rația mai avantajoasă a compoziției aplicate de ingrediente active este de obicei de la 50g până la 1 800g de ingredient activ (i.a.) la hectar, preferabil de la 100g până la

1 000g i.a./ha. Compozițiile de R-metalaxil (I) și mancozeb (IIA) sunt avantajoase în rația de la 100g până la 120g de I și 1 600g de IIA.

Compozițiile au fost preparate prin procedeul cunoscut, de exemplu, prin malaxarea omogenă și/sau mărunțirea ingredientelor active cu umpluturi, de exemplu, al solvenților, umpluturilor solide (purători) și, la necesitate, compușilor tensioactivi (surfactanți).

Compozițiile agrochimice conțin, în special, 0,1 - 99%, preferabil 0,1 - 95% de ingrediente active cu formulele I și II, 99,9 până la 1%, preferabil 99,9 până la 5% de adaosuri solide sau lichide și 0 până la 25%, preferabil 0,1 până la 25% de surfactanți.

Întrucît produsele comerciale sunt de regulă formulate în formă de concentrate, consumatorul final al acestora le va include de obicei ca compoziții diluate.

Culturile respective, în special, sunt cartofii, vița de vie, hameiul, porumbul, sfecla de zahăr, tutunul, legumele (roșiile, paprika, lăptuca, etc.) precum și bananele, plantele de cauciuc natural, pășunile și plantele decorative.

Rezultatul tehnic constă, în mărirea acțiunii fungicide a compozițiile obținut.

Exemplele care urmează mai jos pentru ilustrarea invenției “ingredient activ”, care semnifică o compoziție de R-metalaxil și a compoziții II în raportul specific al compoziții.

#### Exemplul I

Pulberi umectante	a)	b)	c)
ingredient activ [ I : IIA = 1:4(a), 1:16(b), 2:13(c) ]	27 %	51 %	75 %
lignosulfonat de sodiu	5 %	5 %	-
laurisulfat de sodiu	3 %	-	5 %
diizobutilnaftalensulfonat de sodiu	-	6 %	10 %
eteroctilfenolpolietilenglicol (7-8 moli etilenoxid)	-	2 %	-
acid silicic de o dispersie înaltă	5 %	10 %	10 %
caolin	60 %	26 %	-

Un ingredient activ se malaxează minuțios cu adaosuri și compoziția se macină pe o rîșniță corespunzătoare, ca rezultat se obține o pulbere umectantă, care poate fi dizolvată cu apă pentru obținerea unei suspensii cu o concentrație dorită

#### Exemplul II

Concentrat emulsifiabil ingredient activ (I:IIA, IIB, IID sau IIE = 3:7)	10 %
eter actilfenolpolietilenglicolic (4-5 moli de etilenoxid)	3 %
calciu dodecilbenzensulfonat	3 %
eter poliglicolic al uleiului de ricin (35 moli de etilenoxid)	4 %
ciclohexanon	30 %
mixtură de xilen	50 %

Emulsiile de orice densitate, care pot fi utilizate pentru protecția plantelor, pot fi obținute din aceste concentrate diluate cu apă.

#### Exemplul III

Granule extrudate ingredient activ (I:IIC = 1:4)	15 %
lignosulfonat de sodiu	2 %
carboximetilceluloză	1 %
caolin	82 %

Un ingredient activ se malaxează și se macină cu adaosuri, compoziția se umectează cu apă, se extrage și apoi se usucă într-un flux de aer.

#### Exemplul IV

Granule cu membrană ingredient activ (I:IID = 3:5)	8 %
polietilenglicol (200 greut.mol.)	3 %
caolin	89 %

Un ingredient activ mărunțit fin este repartizat uniform într-un mixer cu caolin umectat cu polietilenglicol. În așa mod se obțin granule cu membrană.

#### Exemplul V

Concentrat de suspensii ingredient activ (I:IIF:IIA = 3:1:7)	44 %
propilenglicol	10 %
eternonilfenolpolietilenglicolic (15 mol de etilenoxid)	6 %
lignosulfonat de sodiu	10 %
carboxietilceluloză	1 %

ulei de silicon (emulsie acvatică, 75 %)	1 %
apă	28 %

Un ingredient activ fin mărunțit se malaxează omogen cu adaosuri, în rezultat se obține un concentrat de suspensii, din care se poate obține o suspensie de orice concentrație prin diluare cu apă.

Astfel de suspensii pot fi utilizate pentru tratarea părților terestre ale plantelor prin pulverizare, udare sau cufundare și protecția acestora de la pătrunderea microorganismelor.

Exemple biologice

Fungicidele posedă un efect sinergetic atunci când acțiunea fungicidă a compozițiilor de ingrediente active este mai mare decât suma acțiunilor ingredientelor active, aplicare independent.

Acțiunea așteptată E a unei combinații de ingrediente predeterminată, de exemplu, a două fungicide se supune așa - numitei formule COLBY și poate fi calculată (COLBY, L.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations". Weeds 15, pages 20-22, 1967) (LIMPEL et.al., 1062 "Weeds control by... certain combinations". Proc. NEWCL, Vol.16, pp.48-53):

(mg ingr. act./L = mg de ingredient activ pe litru)

X = % de acțiune a fungicidului I la p mg i.a./L

Y = % de acțiune a fungicidului II la g mg i.a./L

E = acțiunea așteptată a fungicidelor I + II la raportul p + q mg i.a./L (acțiunea sumară),

apoi conform COLBY:  $E = X + Y - X \cdot Y$

100

Dacă efectul (O) observat de fapt este mai mare decât cel așteptat, atunci efectul combinației - superaditiv, adică se observă un efect sinergetic.

1) Acțiunea asupra *Plasmopara viticola* în vii

Mugurii nu prea mari de vită de vie de Gutedel au fost crescuți în ghivece (cu diametrul = 6 cm) în condiții de pepiniere și au fost pulverizate în stadiul de apariție a două grunzulițe cu un amestec de ingrediente active, preparat dintr-un concentrat cu capacitate de emulsionare. Patru lăstari au fost tratați cu următoarea concentrație de ingredient activ:

metalaxil racemat: 2 mg și 6 mg i.a./L;

R-metalaxil (100%): 0,06 mg și 0,6 mg i.a./L;

mancozeb: 2 mg și 6 mg i.a./L

Aceste soluții sunt preparate în apă demineralizată imediat înaintea pulverizării pentru a preveni efectul fazei gazoase a metalaxilului pe planta vecină, toate plantele se separă una de la alta prin intermediul unei pelicule transparente și se țin la întuneric în decurs de o zi la temperatura de 20-22°C și umiditatea relativă de 100 %.

Toată suprafața frunzelor în continuare se tratează uniform cu o suspensie proaspăt preparată de sporange (120.000 ml) de sușă *Plasmopara viticola* sensibilă la metalaxil. Plantele se întrețineau la 20-22°C și la umiditatea relativă de 100 % în decurs de 7 zile la lumină artificială de zi 16 ore. Apoi a fost efectuată evaluarea infectării. În tabele este prezentată valorile medii ale patru pulverizări.

Efectul așteptat de la amestec se calculează după COLBY.

Nivelul influenței metalaxilului racemic și R-metalaxilului în amestec cu componentul rezidual de mancozeb

Metalaxil mg i.a./L	R-enantiomer de metalaxil mg i.a./L	Mancozeb mg i.a./L	Raportul amestecului	E Efectul așteptat [COLBY]	O Efectul observat
2 6					12 24
	0,06 0,6				12 18
		2 6			0 20
2 6		2 2	1:1 3:1	12 24	27 71
2 6		6 6	1:3 1:1	40 30	69 90
	0,06 0,6	2 2	1:33 1:3	12 18	43 56
	0,06 0,6	6 6	1:100 1:10	30 35	64 91

Influența a 2 mg de metalaxil racemat în amestec cu 2 mg sau 6 mg mancozeb corespunde acțiunii a 0,06 mg R-metalaxil în amestec cu 2 mg sau 6 mg mancozeb. Aceasta dovedește că influența se ameliorează de 30 de ori, când R-enantiomerul este utilizat în loc de metalaxil racemat.

## 2) Influența asupra *Phitophthora* tomatelor

### Influența protectoare - reziduală

Peste 3 săptămâni după sădire răsadul de tomate se pulverizează de câteva ori cu un amestec de concentrate preparat din concentrat cu capacitate de emulsii al unei compoziții de ingrediente active.

Plantele tratate se infectează peste 48 de ore cu o suspensie de sporangii fungică. Afectarea cu fungi se determină după incubarea plantelor infectate în decurs de 4 zile la umiditatea relativă de 90 –100 % și la t=20°C.

Au fost obținute rezultatele ulterioare:

Mancozeb [ppm i.a.]	Metalaxil [ppm i.a.]	R-enantiomer de metalaxil [ppm i.a.]	Efectul în %
20	2		18
6	0,6		0
20		2	75
6		0,6	7

Oxiclorid de cupru [ppm i.a.]	Metalaxil [ppm i.a.]	R-enantiomer de metalaxil [ppm i.a.]	Efectul în %
60	6		35
60	2		17,5
60		6	75
60		2	50

## 3) Influența asupra *Phytophthora* cartofiilor

### Acțiunea protectoare –reziduală

Peste 3 săptămâni după sădire mugurii cartofilor în vârsta de 2 – 3 săptămâni (soi Bintje) se pulverizează cu o serie de concentrate ale compoziției, preparate din concentratul emulsifiabil a unei compoziții de ingrediente active.

Plantele tratate se infectau după 24 ore cu suspensia de sporangii fungică. Infectarea cu fungi se evaluează după incubarea plantelor infectate în decurs de 5 zile la umiditatea relativă de 90 – 100% și t= 20 °C

Au fost obținute rezultatele ulterioare:

Mancozeb [ppm i.a.]	Metalaxil [ppm i.a.]	R-enantiomer de metalaxil [ppm i.a.]	Efectul în %
20	2		70
6	0,6		15
20		2	100
6		0,6	5

Oxicloridul de cupru [ppm i.a.]	Metalaxil [ppm i.a.]	R-enantiomer de metalaxil [ppm i.a.]	Efectul în %
60	6		17,5
60	2		0
60		6	70
60		2	35

Indicii similari, cu mult mai sporiți au fost obținuți de asemenea de alte componente IIB, IID, IIE și IIF de amestecuri.

Raporturile preferabile ale compozițiilor (în părți masice) sunt:

R-metalaxil (I):IIA (mancozeb) = 1:1 până la 1:20

I:IIB (clorotalonil) = 2:1 până la 1:12

I:IID (folpet) = 3:1 până la 1:10

I:IIE (fluazinam) = 5:1 până la 1:20

I:IIF (cimoxanil) = 6:1 până la 1:6

I:IIF:IIA = 1 până la 7:1:4 până la 10

I:IIF:IID = 1 până la 7:1:2 până la 8

O astfel de creștere a influenței R-metalaxilului se observă, de asemenea, și asupra altor Oomicete, în special, asupra *Peronosporales*, *Pseudoperenospora*, *Albugooccidentalis*, *Phytophthora ssp.*, *Pithium*, *Bremia* și altor patogeni.