



MD 1360 C2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1360 (13) C2  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: A 01 N 37/46

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 97-0013	(44) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului cu examinarea în fond: 1999.12.31, BOPI nr. 12/99
(22) Data depozit: 1995.06.30	(85) 1997.01.03
(31) Nr.: 2208/94-3	(86) PCT/EP95/02545, 1995.06.30
(32) Data: 1994.07.11	(87) WO 96/01560; 1996.01.25
(33) Țara: CH	
(41) Data publicării cererii: 1998.07.31, BOPI nr. 7/98	
(71) Solicitant: Novartis AG, CH	
(72) Inventatori: NUNINGER, Cosima, FR/FR; GOGGIN, John, Edward, Nicholas, GB/CH; SOZZI, Dino, CH/CO	
(73) Titular: Novartis AG, CH	

(54) Compoziție fungică, procedeu de combatere și prevenire a infectării cu Oomicete a plantelor

(57) Rezumat:

1  
 Invenția se referă la o compoziție fungică, conținând două sau trei componente active, în care în calitate de component activ de bază I este utilizat metalaxil, care conține peste 70% mas. de R-enantiomer. În calitate de componentul II pot servi: mancozeb (IIA), clorotalonil (IIB), compuși anorganici de cupru (IIC), folpet (IID), fluazinam (IIE), cimoxanil (IIF) utilizat independent sau în calitate

2  
 de al treilea component în amestec cu unul din componentele menționate mai sus.  
 Mai mult decât atât, este revendicat un procedeu de combatere și prevenire a infectării cu Oomicete a plantelor.  
 Rezultatul tehnic constă în intensificarea acțiunii fungicide a compoziției obținute.  
 Revendicări: 20

MD 1360 C2

## MD 1360 C2

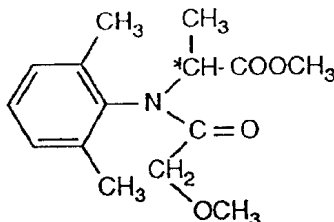
3

### Descriere:

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

5



este dotat cu un atom \*C asimetric și se poate descompune în enantiomer în mod uzual [1].

10 R-enantiomerul este considerabil mai superior decât S-enantiomerul 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].

15 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 constand din R-enantiomer dă un exces de acțiune de aproximativ 2 sau 3 ori.

20 Esența invenției constă în aceea că compoziția fungicidă este 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 selectat din grupa (IIA) până la (IIE).

25 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 S-enantiomer.

30 Prezenta invenție se referă, de asemenea, la un procedeu de combatere a fungilor, care include tratarea plantelor sau unor părți ale plantei infectate de fungi în orice succesiune sau simultan, a) cu componentul I sau b) cu 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.

35 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, tuberculi sau rădăcini) ale diferitelor culturi de plante utile, astfel concomitent protejându-se și acele părți ale plantelor, care cresc mai târziu. În special, aceste compoziții sunt utile pentru combaterea microorganismelor, care posedă o sensibilitate redusă față de metalaxil.

40 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 tratare simultană sau administrare succesivă, la necesitate, împreună cu ingrediente, surfactanți sau alte suplimente aplicate în tehnologia de receptură.

45 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 regenerate, solvenți, dispersanți, agenți umectanți, substanțe adezive, agenți de gonflare, lianți sau îngrășăminte.

50 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 climatice de dezvoltare a patogenului. Ingredientele active pot, însă, să pătrundă în plantă și prin rădăcini din

## MD 1360 C2

4

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.

Compușii 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 50 g până la 1 800 g de ingredient activ (i.a.) la hectar, preferabil de la 100 g până la 1 000 g i.a./ha. Compozițiile de R-metalaxil (I) și mancozeb (IIA) sunt avantajoase în rația de la 100 g până la 120 g de I și 1 600 g de IIA.

Compozițiile au fost preparate prin procedeul cunoscut, anume prin malaxarea omogenă și/sau mărunțirea ingredientelor active cu umpluturi, de exemplu, solvenți, umpluturi solide (purători) și, la necesitate, compuși 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.

Întrucât produsele comerciale sunt, de regulă, formulate în formă de concentrate, consumatorul final al acestora le va include 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 intensificarea acțiunii fungicide a compoziției obținute.

Exemplele care urmează sunt prezentate pentru ilustrarea invenției. "Ingredient activ" semnifică o compoziție de R-metalaxil și compuși II în raportul specific al compoziției.

### *Exemplul I*

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

Un ingredient activ se malaxează minuțios cu adaosuri și compoziția se macină pe o râșniță 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 octilfenolpolietilenglicolic (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*

<u>Granule extrudate</u>	
--------------------------	--

## MD 1360 C2

5

ingredient activ (I:IC = 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*

<u>Granule cu membrană</u>	
ingredient activ (I:ID = 3:5)	8 %
polietilenglicol (200 greut.mol.)	3 %
caolin	89 %

5 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*

<u>Concentrat de suspensii</u>	
ingredient activ (I:IF:IA = 3:1:7)	44 %
propilenglicol	10 %
eter nonilfenolpolietilenglicolic (15 moli de etilenoxid)	6 %
lignosulfonat de sodiu	10 %
carboxietilceluloză	1 %
ulei de silicon (emulsie acvatică, 75 %)	1 %
apă	28 %

10 Un ingredient activ fin mărunțit se malaxează omogen cu adaosuri, ca 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

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

Acțiunea așteptată E a unei combinații de ingrediente predeterminate, 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, p. 20-22, 1967; LIMPEL et al., 1062 Weeds control by... certain combinations. Proc. NEWCL, Vol.16, p. 48-53):

(mg i.a./L = mg de ingredient activ la litru)

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

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

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

25 apoi conform COLBY:  $E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$

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

### 1) Acțiunea asupra *Plasmopara viticola* în vii

30 Mugurii nu prea mari de viță de vie de Gutedel au fost crescuți în ghivece (cu diametrul = 6 cm) în condiții de pepiniere și au fost pulverizate la stadiul de apariție a două frunzulițe cu un amestec de ingrediente active, preparat dintr-un concentrat emulsifiabil. 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;

35 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 %.

## MD 1360 C2

6

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 întrețin la 20-22°C și la umiditatea relativă de 100 % în decurs de 7 zile la lumină artificială de zi câte 16 ore. Apoi a fost efectuată evaluarea infectării. În tabele sunt prezentate valorile medii ale patru pulverizări.

5

Efectul așteptat de la amestec se calculează după COLBY.

Nivelul influenței metalaxilului racemat 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					12
6					24
	0,06				12
	0,6				18
		2			0
		6			20
2		2	1:1	12	27
6		2	3:1	24	71
2		6	1:3	40	69
6		6	1:1	30	90
	0,06	2	1:33	12	43
	0,6	2	1:3	18	56
	0,06	6	1:100	30	64
	0,6	6	1:10	35	91

10

Acțiunea 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 acțiunea se ameliorează de 30 de ori, când R-enantiomerul este utilizat în loc de metalaxil racemat.

### 2) Acțiunea asupra *Phytophthora* tomatelor

15

#### Acțiunea protectoare-reziduală

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

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

20

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

25

## MD 1360 C2

7

### 3) Acțiunea asupra *Phytophthora* cartofilor

#### Acțiunea protectoare-reziduală

5 Peste 3 săptămâni după sădire cartofii în vârsta de 2 – 3 săptămâni (soi Bintje) se pulverizează cu o serie de concentrate ale compoziției, preparate din concentratul emulsifiabil al unei compoziții de ingrediente active. Plantele tratate se infectau după 24 ore cu suspensia de sporange fungice. Infectarea cu fungi se evaluează după incubația plantelor infectate în decurs de 5 zile la umiditatea relativă de 90 – 100% și  $t = 20^{\circ}\text{C}$ .

10 Au fost obținute rezultatele ulterioare:

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

15 Indici similari, cu mult mai sporiți, au fost obținuți de asemenea prin aplicarea altor 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

20 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

25 O astfel de creștere a acțiunii R-metalaxilului se observă, de asemenea, și asupra altor Oomicete, în special, asupra *Peronosporales*, *Pseudoperonospora*, *Albugo occidentalis*, *Phytophthora spp.*, *Pythium*, *Bremia* și altor patogeni.

#### (57) Revendicări:

30 1. Compoziție fungicidă formată din amestec de componente active, din care unul este metalaxil, **caracterizată prin aceea că** metalaxilul conține 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 selectat din grupa (IIA) până la (IIE).

35 2. Compoziție, conform revendicării 1, în care raportul masic I:II constituie de la 10:1 până la 1:100, preferabil de la 5:1 până la 1:30.

3. Compoziție, conform revendicării 1, în care metalaxilul conține peste 85% mas. de R-enantiomer.

40 4. Compoziție, conform revendicării 3, în care metalaxilul conține peste 92% mas. de R-enantiomer.

5. Compoziție, conform revendicării 4, în care este utilizat R-enantiomer pur, liber de S-enantiomer.

## MD 1360 C2

8

6. Compoziție, conform revendicării 1, în care mancozebul (IIA) este utilizat în calitate de al doilea component cu R-metalaxil în raport ponderal de la 1:1 până la 1:20.
7. Compoziție, conform revendicării 1, în care clortalonilul (IIB) este utilizat în calitate de al doilea component cu R - metalaxil în raport ponderal de la 2:1 până la 1:12.
- 5 8. Compoziție, conform revendicării 1, în care compușii anorganici de cupru (IIC) fungicid sunt utilizați în calitate de al doilea component cu R-metalaxil, în raport ponderal de la 5:1 până la 1:30.
9. Compoziție, conform revendicării 8, în care compușii anorganici de cupru reprezintă hidroxidul de cupru [Cu(OH)<sub>2</sub>].
- 10 10. Compoziție, conform revendicării 1, în care folpetul (IID) este utilizat în calitate de al doilea component cu R-metalaxil în raport ponderal de la 3:1 până la 1:10.
11. Compoziție, conform revendicării 1, în care fluazinamul (IIE) este utilizat în calitate de al doilea component cu R-metalaxil, în raportul ponderal de la 5:1 până la 1:20.
12. Compoziție, conform revendicării 1, în care cimoxanilul (IIF) este utilizat în calitate de al doilea component cu R - metalaxil în raport ponderal de la 6:1 până la 1:6.
- 15 13. Compoziție, conform revendicării 12, în care suplimentar la R-metalaxil (I) și cimoxanil (IIF) este utilizat în calitate de al treilea component mancozeb (IIA), în raport ponderal respectiv (1...7):1:(4...10).
14. Compoziție, conform revendicării 12, în care suplimentar la R-metalaxil (I) și cimoxanil (IIF) este utilizat al treilea component, folpet (IID), în raport ponderal respectiv (1...7):1:(2...8).
- 20 15. Procedeu de combatere și prevenire a infectării cu Oomicete a plantelor, părților plantelor sau pe măsura creșterii lor, **caracterizat prin aceea că** el constă în aplicarea în orice succesiune, concomitent sau în succesiune directă a metalaxilului, conținând peste 70% mas. de R-enantiomer și selectat din mancozeb (IIA), clortalonil (IIB), compuși de cupru (IIC), folpet (IID), fluazinam (IIE) și cimoxanil (IIF).
- 25 16. Procedeu, conform revendicării 15, în care în cazul aplicării cimoxanilului (IIF) este suplimentar aplicat un al treilea component selectat din (IIA) până la (IIE) .
17. Procedeu, conform revendicării 15, în care conținutul R-enantiomerului în metalaxil constituie peste 85% mas.
- 30 18. Procedeu, conform revendicării 17, în care conținutul R-enantiomerului în metalaxil constituie peste 92% mas.
19. Procedeu, conform revendicării 18, în care în calitate de component de metalaxil este utilizat R-metalaxilul pur, care este în fond liber de S-enantiomer.
20. Procedeu, conform revendicării 15, în care se efectuează combaterea unor astfel de boli ale plantelor cum ar fi *Phytophthora spp.*, *Plasmopara*, *Phytium*, *Pseudoperonospora*, *Albugo occidentalis* și/sau *Bremia*.
- 35

### (56) Referințe bibliografice:

1. GB 1 500 581 A
2. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR 1982(1), 1983, s.123-33

**Șef secție:** CRECETOV Veaceslav

**Examinator:** EGOROV Tamara

**Redactor:** ANDRIUȚĂ Victoria