

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201991368** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.01.09

(22) Дата подачи заявки
2017.12.11

(51) Int. Cl. *A01N 59/26* (2006.01)
C01F 1/00 (2006.01)
C05B 11/04 (2006.01)
C05B 17/00 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

(54) **СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОФОСФОНАТ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ФУНГИЦИДА ИЛИ УДОБРЕНИЯ**

(31) **16203561.2**

(32) **2016.12.12**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2017/082245**

(87) **WO 2018/108822 2018.06.21**

(71) Заявитель:

**ПРИМИНГТЕК УГ
(ХАФТУНГСБЕШРЕНКТ) (DE)**

(72) Изобретатель:

Микли Корнелия, Кёле Харальд (DE)

(74) Представитель:

**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) В заявке описано применение смесей, содержащих гидрофосфонат кальция и магния, для борьбы с вредными грибами, их применение в качестве удобрения или питательного вещества для растений; смесь, содержащая гидрофосфонат кальция и магния при определенном молярном соотношении, отличающаяся тем, что в твердой форме смесь обладает растворимостью в воде, составляющей не более 5 г/л; и способ получения смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния.

A1

201991368

201991368

A1

СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОФОСФОНАТ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ФУНГИЦИДА ИЛИ УДОБРЕНИЯ

5

Настоящее изобретение относится к применению смесей, содержащих гидрофосфонат кальция и магния, для борьбы с вредными грибами, к ее применению в качестве удобрения или питательного вещества для растений, к смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и магния при определенном молярном соотношении, отличающейся тем, что в твердой форме смесь обладает растворимостью в воде, составляющей не более 5 г/л, к способу получения смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, и к смеси, получаемой этим способом.

В сельском хозяйстве органические и неорганические фосфонаты являются подходящими источниками фосфора и поэтому они считаются удобрениями. Кроме того, они считаются применимыми в качестве фунгицидов.

В US 4075324 и US 4119724 описана фунгицидная композиция на основе фосфористой кислоты или ее солей. В частности, описаны гидрофосфонаты кальция и магния, однако не в комбинации друг с другом. Указано, что гидрофосфонаты кальция и магния обеспечивают хорошую защиту от *Plasmopara viticola* на винограде.

В US 5736164 и US 5800837 описано, что фосфонаты усиливают заражение не являющимися объектами борьбы аскомицетами, вызывая вспышку заражения, гораздо более существенного, чем заражение, возникающее без проведения обработки фосфонатом (патологическое усиление). Это показано в примерах, в которых 100% листьев кизила, обработанных фосфонатом калия, были заражены настоящей мучнистой росой, тогда как были заражены лишь 30% листьев необработанных контрольных растений. Для преодоления этого затруднения и для обеспечения возможности борьбы с фикомицетами и аскомицетами с использованием одного и того же продукта используют смесь, содержащую фосфонат, выбранный из группы, включающей KH_2PO_3 , K_2HPO_3 и K_3PO_3 , и фосфат, выбранный из группы, включающей KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Кроме

того, в US 5800837 описано применение этой смеси для стимулирования роста растений.

В WO 00/461692 также описано затруднение, связанное с патологическим усилением, вызванным фосфонатами при их использовании для борьбы с аскомицетами, и предложены смеси фосфонатов, где предпочтительными являются фосфонаты щелочных металлов и аммония, с тиосульфатами, салициловой кислотой или ее солями и/или с тиосульфатами.

В US 5514200 и US 5830255 описана забуференная композиция удобрения, содержащая органическую кислоту или ее соли и фосфорсодержащую кислоту, такую как фосфористая кислота, или ее соли. Гидрофосфонаты кальция и магния специально не описаны и на основании того, что композиция удобрения предпочтительно является прозрачной и не содержит осадка, можно понять, что рассматриваются только растворимые в воде фосфонаты, что исключает гидрофосфонаты кальция и магния, которые практически нерастворимы в воде.

Задачей настоящего изобретения являлось получение легко доступного средства на основе фосфора, обладающего фунгицидным воздействием. Это средство должно быть применимым для борьбы с аскомицетами без оказания усиливающего воздействия, описанного в предшествующем уровне техники, а также без необходимости дополнительных ингредиентов, используемых в предшествующем уровне техники для противодействия этому воздействию. Средство должно быть также применимым для борьбы с другими фитопатогенными грибами, в особенности, также с оомицетами и/или дейтеромицетами и/или зигомицетами, предпочтительно, если оно обладает такой же эффективностью, как эффективность обычно используемых фосфонатов щелочных металлов, или даже улучшенной эффективностью. Средство также должно действовать, как удобрение. Другой задачей являлась разработка эффективного, безопасного, надежного и экономичного способа получения такого средства.

Согласно настоящему изобретению неожиданно было установлено, что смеси гидрофосфоната кальция и гидрофосфоната магния, не только не обладают никаким усиливающим воздействием на заражение аскомицетами, но и даже являются подходящими для борьбы с аскомицетами. Кроме того, эти смеси применимы для борьбы с большим количеством фитопатогенных грибов и

являются подходящим питательным веществом для растений, поскольку и кальций, и магний являются ценными питательными веществами для растений, в особенности при некорневом внесении.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В для борьбы с вредными грибами; где
5 - фосфонат А представляет собой смесь гидрофосфоната кальция и гидрофосфоната магния, и
- фосфонат В выбран из группы, включающей дигидрофосфонат кальция, дигидрофосфонат магния, гидрофосфонат калия, дигидрофосфонат калия,
10 дигидрофосфонат аммония и их смеси.

Настоящее изобретение также относится к способу борьбы с вредными грибами, в котором грибы, их местообитание или материалы, или растения, подлежащие защите от поражения грибами, или почву, в которой произрастают или будут произрастать растения, или материал для размножения растений
15 обрабатывают эффективным количеством фосфоната, определенного выше или ниже, т. е. фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В, где фосфонаты А и В являются такими, как определено выше или ниже. "Местообитание" не включает организм человека или животного. Таким образом, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, не включает терапевтическое лечение
20 организма человека или животного.

Благодаря низкой токсичности смеси для позвоночных фунгицидное воздействие указанного фосфоната можно использовать для консервирования практически во всех областях, относящихся к человеку или позвоночным животным. Таким образом, другим объектом настоящего изобретения является
25 применение указанного фосфоната (т. е. фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В, где фосфонаты А и В являются такими, как определено выше или ниже) в качестве консерванта, в особенности, в качестве консерванта для пищи.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанного фосфоната (т. е. фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В, где
30 фосфонаты А и В являются такими, как определено выше или ниже) в качестве удобрения или питательного вещества для растений.

Кроме того, настоящее изобретение относится к смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, в которой отношение

количества молей гидрофосфоната кальция к количеству молей гидрофосфоната магния составляет от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, особенно предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5; отличающейся тем, что в твердой форме смесь обладает растворимостью в воде при 20°C, составляющей не более 5 г/л, предпочтительно не более 3 г/л.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, включающему введение доломита в реакцию с фосфоновой кислотой или с дигидрофосфонатом.

Кроме того, настоящее изобретение относится к смеси, получаемой с помощью указанного способа получения, и к ее применению для борьбы с вредными грибами, к способу борьбы с вредными грибами с использованием указанной смеси и к ее применению в качестве удобрения или питательного вещества для растений.

Приведенные ниже пояснения, относящиеся к фосфонату (т. е. к фосфонату А и к фосфонату В, если он содержится), применимы и к их применению в качестве фунгицидов, и к способу обработки фунгицидами, в котором используют фосфонат, а также к применению фосфоната в качестве удобрения. Если это является подходящим, то приведенные ниже пояснения, также применимы к применению/способу, в котором используют смесь, получаемую способом получения, предлагаемым в настоящем изобретении; этими пояснениями в особенности являются относящиеся к грибам, с которыми проводят борьбу, и к режиму обработки или подвергающемуся обработке объекту (например, подлежащие обработке растения или материалы).

Если используют смесь фосфоната А и фосфоната В, то термин "смесь" необязательно означает требование того, чтобы при нанесении фосфонаты А и В находились в виде физической смеси, а означает любую необходимую комбинацию двух фосфонатов, которая необязательно приготовлена из них обоих. Таким образом фосфонат А и фосфонат В также можно наносить по отдельности. В этом случае, разумеется, их необходимо наносить взаимосвязанным с точки зрения пространство-время образом. Одним примером композиции, в которой фосфонаты А и В не содержатся в виде физической смеси, является состоящий из двух компонентов набор, включающий первый

компонент, который содержит фосфонат А, и второй компонент, который содержит фосфонат В.

Однако предпочтительно, если смесь фосфоната А и фосфоната В является физической смесью.

5 В контексте настоящего изобретения термины фосфористая кислота и фосфоновая кислота используют, как синонимы, и они означают H_3PO_3 (изображенную, как $H-P(=O)(OH)_2$, или как ее таутомер $P(OH)_3$). Аналогичным образом, термины фосфит и фосфонат используют, как синонимы, и они оба означают соли фосфоновой кислоты. В дигидрофосфонатах один протон
10 формально замещен эквивалентным катионом $(M^+(H_2PO_3)^-)$; M^+ означает эквивалентный катион, такой как эквивалентный катион металла ("Met"), $(Met^{x+})_{1/x}$, или аммониевый катион), и в гидрофосфонатах два протона замещены эквивалентным катионом $((M^+)_2(HPO_3)^{2-})$. Таким образом, гидрофосфонатом кальция является $Ca(HPO_3)$, гидрофосфонатом магния является $Mg(HPO_3)$ и
15 гидрофосфонатом калия является $K_2(HPO_3)$, тогда как дигидрофосфонатом кальция является $Ca(H_2PO_3)_2$, дигидрофосфонат магния является $Mg(H_2PO_3)_2$ и дигидрофосфонатом калия является $K(H_2PO_3)$.

Если не приведено специальное указание, то при использовании термина "фосфонат" он включает обе формы, дигидрофосфанат и гидрофосфонат.

20 В предпочтительном варианте осуществления отношение количества молей фосфоната кальция, содержащегося в фосфонате А и в фосфонате В, если он содержится, к количеству молей фосфоната магния, содержащегося в фосфонате А и в фосфонате В, если он содержится, составляет от 10:1 до 1:10, более предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, более
25 предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5. Особенно предпочтительно, если оно равно примерно 1:1. В этом контексте "примерно" включает отклонения, которые возникают вследствие погрешностей взвешивания и/или вследствие непостоянства содержаний солей (например, вследствие использования разных источников и природных различий их источников), использующихся для
30 получения смеси, применяющейся в соответствии с настоящим изобретением. Такие отклонения обычно находятся в диапазоне, составляющем не более $\pm 10\%$, предпочтительно не более $\pm 5\%$.

Соответственно, отношение количества молей полного количества ионов кальция, содержащихся в фосфонатах А и В (если он содержится), к количеству молей полного количества ионов магния, содержащихся в фосфонатах А и В (если он содержится) предпочтительно составляет от 10:1 до 1:10, более
5 предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, более предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5. Особенно предпочтительно, если оно равно примерно 1:1. Как уже указано выше, в этом контексте "примерно" включает отклонения, которые возникают вследствие погрешностей взвешивания и/или вследствие непостоянства содержаний солей, использующихся для получения
10 смеси.

В предпочтительном варианте осуществления фосфонат, предназначенный для применения в соответствии с настоящим изобретением, представляет собой смесь фосфоната А и фосфоната В, в которой отношение массы полного количества фосфоната А к массе полного количества фосфоната В составляет от
15 100:1 до 1:1, предпочтительно от 10:1 до 1,5:1, особенно предпочтительно от 10:1 до 2:1.

Фосфонат В, если он содержится, предпочтительно включает гидрофосфонат калия и/или дигидрофосфонат калия, а также необязательно дигидрофосфонат кальция и/или дигидрофосфонат магния, и/или
20 дигидрофосфонат аммония.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления фосфонат В, если он содержится, включает дигидрофосфонат кальция и/или дигидрофосфонат магния, а также необязательно гидрофосфонат калия и/или дигидрофосфонат калия, и/или дигидрофосфонат аммония.

25 Предпочтительно, если фосфонат А или смесь фосфонатов А и В применяют в форме водной дисперсии.

Дисперсия обычно представляет собой систему, в которой частицы диспергированы в непрерывной фазе, обладающей другим составом (или находящейся в другом состоянии).

30 Вследствие низкой растворимости гидрофосфоната кальция и магния в воде дисперсия, предназначенная для применения в соответствии с настоящим изобретением, обычно представляет собой суспензию или коллоид.

Суспензия представляет собой гетерогенную смесь, содержащую твердые частицы, в которой частицы не растворены, а суспендированы в объеме среды. Обычно суспендированные частицы можно видеть невооруженным глазом или по крайней мере с помощью оптического микроскопа. В отличие от коллоида суспендированные частицы со временем осаждаются, если они находятся в состоянии покоя.

Коллоид представляет собой смесь, в которой одно вещество, представляющее собой микроскопические диспергированные нерастворимые частицы, суспендировано в другом веществе. В отличие от раствора, в котором растворенное вещество и растворитель образуют лишь одну фазу, коллоид содержит дисперсную фазу (суспендированные частицы) и непрерывную фазу (суспендирующая среда). Для того, чтобы смесь являлась коллоидом и отличалась от суспензии, в смеси не должно происходить осаждения или для заметного осаждения требовалось чрезвычайно длительное время.

В частности, дисперсия представляет собой водную суспензию, т. е. суспензию, содержащую в качестве диспергирующей среды воду или водный раствор.

Кроме используемой в качестве диспергирующей среды чистой воды "водный раствор" включает забуференные водные растворы и смесь воды с низшими алканололами, такими как метанол, этанол, н-пропанол или изопропанол. Если используют смесь воды и алканола, то отношение массы воды к массе алканола предпочтительно находится в диапазоне от 100:1 до 1:1, более предпочтительно от 50:1 до 2:1 и особенно предпочтительно от 20:1 до 10:1.

В предпочтительном варианте осуществления водным раствором является вода или забуференный водный раствор.

В предпочтительном варианте осуществления не менее 80%, предпочтительно не менее 90% частиц, содержащихся в водной дисперсии, применяющейся в соответствии с настоящим изобретением, обладают размером, равным не более 10 мкм. В случае сферических частиц "размер частиц" означает их диаметр. В случае несферических частиц "размер частиц" в контексте настоящего изобретения означает размер, определенный по наибольшему измерению частицы, т. е. длина по той оси, которая соединяет две точки на поверхности частицы, которые находятся на наибольшем расстоянии друг от

друга. Размер частиц можно определить, например, с помощью оптической микроскопии.

Описанный выше фосфонат (т. е. фосфонат А или смесь фосфонатов А и В) является эффективным для защиты от широкого спектра фитопатогенных грибов, включая находящиеся в почве грибы.

Грибы, с которыми проводят борьбу с помощью применения фунгицида и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, предпочтительно относятся к классу аскомицетов, оомицетов (синоним: пероноспоромицеты), дейтеромицетов (синоним: несовершенные грибы), зигомицетов, плазмодиофоромицетов, хитридиомицетов и базидиомицетов; и дополнительно к роду *Mucor* и *Penicillium*.

Более предпочтительно, если грибами, с которыми проводят борьбу с помощью применения и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, являются грибы класса аскомицетов, оомицетов, дейтеромицетов и/или зигомицетов.

В предпочтительном варианте осуществления грибами, с которыми проводят борьбу способом, предлагаемым в настоящем изобретении, являются грибы класса аскомицетов.

В другом предпочтительном варианте осуществления грибами, с которыми проводят борьбу способом, предлагаемым в настоящем изобретении, являются грибы класса оомицетов.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления грибами, с которыми проводят борьбу способом, предлагаемым в настоящем изобретении, являются грибы класса дейтеромицетов.

В другом предпочтительном варианте осуществления грибами, с которыми проводят борьбу способом, предлагаемым в настоящем изобретении, являются грибы класса зигомицетов.

Предпочтительно, если относящимися к классу аскомицетов грибами, с которыми проводят борьбу с помощью применения и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, являются грибы рода, относящегося к отряду *Erysiphales*, точнее, к семейству *Erysiphaceae*; и/или грибы, относящиеся к роду *Aspergillus*. Более предпочтительно, если относящимися к классу аскомицетов грибами, с которыми проводят борьбу, являются грибы рода, относящегося к отряду *Erysiphales*, точнее, к семейству *Erysiphaceae*.

Представителями рода, относящегося к *Erysiphales*, точнее, к *Erysiphaceae*, единственному семейству отряда *Erysiphales*, являются *Arthrocladiella*, *Blumeria*, такие как *Blumeria graminis* (*Oidium monilioides*); *Brasiliomyces*, *Bulbomicrosphaera*, *Bulbouncinula*, *Caespitotheca*, *Cystotheca*, *Erysiphe* (*Oidium*),
5 такие как *Erysiphe betae*, *Erysiphe cichoracearum*, *Erysiphe communis*, *Erysiphe cruciferarum*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe heraclei*, *Erysiphe necator* (синонимы: *Oidium tuckeri* или *Uncinula necator*), *Erysiphe pisi*, *Erysiphe polygoni*, *Oidium lycopersicum* или *Oidium ericinum*; *Golvinomyces*, *Leveillula* (*Oidiopsis*), *Medusosphaera*, *Microsphaera*, такие как *Microsphaera alphitoides*, *Microsphaera azalea*, *Microsphaera begonia* или *Microsphaera trifolii*; *Neoerysiphe*, *Phyllactinia* (*Ovulariopsis*), *Pleochaeta*, *Podosphaera*, такие как *Podosphaera aphanis*,
10 *Podosphaera aucupariae*, *Podosphaera leucotricha*, *Podosphaera macularis*, *Podosphaera mors-uvae* или *Podosphaera pannosa*; *Sawadaea*, *Setoerysiphe*, *Sphaerotheca*, такие как *Sphaerotheca fuliginea*; *Typhulochaeta*, *Uncinula*, такие как *Uncinula bicornis* или *Uncinula tulasnei*; и *Uncinuliella*.

Таким образом, предпочтительно, если относящиеся к отряду *Erysiphales* грибы, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, выбраны из группы, состоящей из следующих родов: *Arthrocladiella*, *Blumeria*, в особенности, *Blumeria graminis* (*Oidium monilioides*); *Brasiliomyces*,
20 *Bulbomicrosphaera*, *Bulbouncinula*, *Caespitotheca*, *Cystotheca*, *Erysiphe* (*Oidium*), в особенности, *Erysiphe betae*, *Erysiphe cichoracearum*, *Erysiphe communis*, *Erysiphe cruciferarum*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe heraclei*, *Erysiphe necator* (синонимы: *Oidium tuckeri* или *Uncinula necator*), *Erysiphe pisi*, *Erysiphe polygoni*, *Oidium lycopersicum* или *Oidium ericinum*; *Golvinomyces*, *Leveillula* (*Oidiopsis*),
25 *Medusosphaera*, *Microsphaera*, в особенности, *Microsphaera alphitoides*, *Microsphaera azalea*, *Microsphaera begonia* или *Microsphaera trifolii*; *Neoerysiphe*, *Phyllactinia* (*Ovulariopsis*), *Pleochaeta*, *Podosphaera*, в особенности, *Podosphaera aphanis*, *Podosphaera aucupariae*, *Podosphaera leucotricha*, *Podosphaera macularis*, *Podosphaera mors-uvae* или *Podosphaera pannosa*; *Sawadaea*, *Setoerysiphe*,
30 *Sphaerotheca*, в особенности, *Sphaerotheca fuliginea*; *Typhulochaeta*, *Uncinula*, в особенности, *Uncinula bicornis* или *Uncinula tulasnei*; и *Uncinuliella*.

Более предпочтительно, если грибами, выбранными из числа указанных выше, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением,

являются грибы следующих родов: *Erysiphe* и/или *Sphaeroteca*. Особенно предпочтительно, если грибы, относящиеся к классу аскомицетов, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, выбраны из группы, включающей *Erysiphe necator* (синонимы: *Oidium tuckeri* или *Uncinula necator*),
5 *Erysiphe cichoracearum*, *Erysiphe graminis* и *Sphaerotheca fuliginea*.

Наиболее распространенными грибами класса оомицетов являются грибы следующих родов: *Pythium*, в особенности, *Pythium debaryanum*; *Phytophthora*, в особенности, *Phytophthora infestans*; *Peronospora*, в особенности, *Peronospora destructor*, *Peronospora farinose*, *Peronospora tabacina* (= *Peronospora hyoscyami* f. sp. *tabacina*), *Peronospora sparsa*, *Peronospora pulveracea* или *Peronospora pisi*;
10 *Bremia*, в особенности, *Bremia lactucae*; *Plasmopara*, в особенности, *Plasmopara viticola*; *Albugo*, в особенности, *Albugo candida*; *Pseudoperonospora*, в особенности, *Pseudoperonospora humuli* или *Pseudoperonospora cucumerinum*; и *Sclerospora*, в особенности, *Sclerospora graminicola*.

15 Таким образом, предпочтительно, если относящиеся к классу оомицетов грибы, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, выбраны из группы, состоящей из следующих родов: *Pythium*, в особенности, *Pythium debaryanum*; *Phytophthora*, в особенности, *Phytophthora infestans*; *Peronospora*, в особенности, *Peronospora destructor*, *Peronospora farinose*,
20 *Peronospora tabacina* (= *Peronospora hyoscyami* f. sp. *tabacina*), *Peronospora sparsa*, *Peronospora pulveracea* или *Peronospora pisi*; *Bremia*, в особенности, *Bremia lactucae*; *Plasmopara*, в особенности, *Plasmopara viticola*; *Albugo*, в особенности, *Albugo candida*; *Pseudoperonospora*, в особенности, *Pseudoperonospora humuli* или *Pseudoperonospora cucumerinum*; и *Sclerospora*, в
25 особенности, *Sclerospora graminicola*.

Еще более предпочтительно, если относящиеся к классу оомицетов грибы, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, выбраны из группы, включающей *Pythium debaryanum*, *Phytophthora infestans*, *Peronospora destructor*, *Peronospora farinose*, *Peronospora tabacina*, *Peronospora sparsa*,
30 *Peronospora pulveracea*, *Peronospora pisi*, *Bremia lactucae*, *Plasmopara viticola*, *Albugo candida*, *Pseudoperonospora humuli*, *Pseudoperonospora cucumerinum* и *Sclerospora graminicola*.

Особенно предпочтительно, если относящимися к классу оомицетов грибами, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, являются *Plasmopara viticola*.

5 Предпочтительно, если с выбранными из числа дейтеромицетов (синоним: несовершенные грибы) грибами, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, являются грибы отряда *Botrytis*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Monilia*, *Phoma* и/или *Stemphylium*.

Выбранными из числа зигомицетов грибами, с которыми проводят борьбу, являются грибы рода *Rhizopus*.

10 Род *Rhizopus* включает следующие виды: *Rhizopus oryzae*, *Rhizopus rouxii*, *Rhizopus microsporus*, *Rhizopus azygosporus*, *Rhizopus homothallicus*, *Rhizopus caespitosus*, *Rhizopus stolonifera* и *Rhizopus sexualis*. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительно, если проводят борьбу с относящимися к этому роду грибами *Rhizopus stolonifera*.

15 В предпочтительном варианте осуществления применение фунгицидов и способ предлагаемые в настоящем изобретении, обеспечивают борьбу с вредными грибами, находящимися на растениях, материале для размножения растений и/или в почве, в которой произрастают или будут произрастать растения.

20 "Материал для размножения растений" означает все генеративные части растений, из которых может произрасти целое растение, такие как семена, зерна, плоды, клубни, корневище, споры, побеги или меристематические ткани. Предпочтительно, если он означает семена.

25 Термин "почва" при использовании в настоящем изобретении не ограничен почвой, как таковой (т. е. материалом, образующим педосферу), находящейся на поле, в горшке или на клумбе, а включает любую подходящую среду для роста или субстрат для роста, на котором могут произрастать растения, таким образом, также искусственную среду. Однако предпочтительно, если он означает почву в прямом смысле этого термина.

30 Описанная выше смесь является эффективной для борьбы с широким спектром фитопатогенных грибов, включая находящиеся в почве грибы.

Целевыми организмами являются фитопатогенные грибы, предпочтительно находящиеся на листьях фитопатогенные грибы, последние означают грибы,

которые поражают надземную часть растения, и в особенности, листья. Однако применение и способ, предлагаемые в настоящем изобретении, также обеспечивают защиту от находящихся в почве или находящихся на семенах патогенных микроорганизмов. Предпочтительно, если целевыми организмами для задач настоящего изобретения являются находящиеся на листьях 5 фитопатогенные грибы. Таким образом, в применении (фунгицидов) и способе, предлагаемых в настоящем изобретении, фосфонатом А или его смесью с фосфонатом В предпочтительно обрабатывают надземную часть растения и особенно предпочтительно листья, и, если это является подходящим, 10 дополнительно или альтернативно также стебли или ветви (например, стебли хмеля). В другом варианте осуществления целевыми организмами для применения (фунгицидов) и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, являются находящиеся в почве патогенные микроорганизмы. В соответствии с этим вариантом осуществления фосфонатом А или его смесью с фосфонатом В 15 обрабатывают подземную часть растений, например, корни, или среду, в которой произрастают или будут произрастать растения, например, почву. В другом варианте осуществления целевыми организмами для применения (фунгицидов) и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, являются находящиеся в семенах патогенные микроорганизмы. В соответствии с этим вариантом 20 осуществления фосфонатом А или его смесью с фосфонатом В обрабатывают материал для размножения, например, семена, или среду, в которую они посеяны или будут посеяны.

В этом варианте осуществления (т. е. борьба с вредными грибами, находящимися на растениях, материале для размножения растений и/или в 25 почве, в которой произрастают или будут произрастать растения) более предпочтительно, если грибы, с которыми проводят борьбу с помощью применения и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, выбраны из числа аскомицетов и оомицетов.

В предпочтительном варианте осуществления грибами, с которыми 30 проводят борьбу способом, предлагаемым в настоящем изобретении, являются грибы класса аскомицетов.

В другом предпочтительном варианте осуществления грибами, с которыми проводят борьбу способом, предлагаемым в настоящем изобретении, являются грибы класса оомицетов.

Наиболее распространенными в сельском хозяйстве грибами класса аскомицетов являются грибы отряда *Erysiphales*. Значительное количество относящихся к этому отряду грибов вызывают болезни растений, называемые настоящей мучнистой росой. Таким образом, в случае, когда с помощью применения фунгицидов и способа обработки фунгицидами, предлагаемых в настоящем изобретении, обрабатывают растения, материал для размножения растений или почву, в которой произрастают или будут произрастать растения, предпочтительно, если с выбранными из числа аскомицетов грибами, с которыми проводят борьбу с помощью применения и способа, предлагаемых в настоящем изобретении, являются грибы отряда *Erysiphales*. Грибы родов и видов, относящиеся к отряду *Erysiphales*, с которыми предпочтительно проводят борьбу, уже перечислены выше и на них дается ссылка. Таким образом, особенно предпочтительно, если грибами, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, являются грибы следующих родов: *Erysiphe* и/или *Sphaeroteca*. Особенно предпочтительно, если относящиеся к классу аскомицетов грибы, с которыми проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, выбраны из группы, включающей *Erysiphe necator* (синонимы: *Oidium tuckeri* или *Uncinula necator*), *Erysiphe graminis* и *Sphaerotheca fuliginea*.

В отношении грибов класса оомицетов, с которыми предпочтительно проводят борьбу, дается ссылка на приведенное выше. Таким образом, относящимся к классу оомицетов конкретным грибом, с которым проводят борьбу в соответствии с настоящим изобретением, является *Plasmopara viticola*.

Целевыми организмами для задач настоящего изобретения предпочтительно являются грибы, вызывающие грибковые болезни в сельскохозяйственных растениях, выбранных из группы, включающей виноград, хмель, овощные растения, такие как томаты, паприка, тыква, огурец, цукини и баклажан, торф, табак, декоративные растения и злаки, и более предпочтительно выбранных из группы, включающей виноград, хмель, овощные растения и злаки.

Термин "виноград" включает виноград винный.

Термин "овощное растение" определен в настоящем изобретении с точки зрения культурных традиций и не означает биологически определенную категорию растений. Он скорее определен негативно путем исключения плодовых растений (причем термин "плод" используют в настоящем изобретении в кулинарном смысле, а не в качестве биологического термина), орехов, злаков и псевдозлаков. Примерами овощных растений являются томаты, паприка, тыква, огурец, цукини, баклажан, капуста, турнепс, пастернак, редис, морковь, красная свекла, лук, чеснок, картофель, батат, лук-порей, фасоль, чечевица, горох и т. п. Предпочтительно, если овощные растения выбраны из группы, включающей томаты, паприку, тыкву, огурец, цукини и баклажан.

Злаки представляют собой культивируемые формы трав (*Poaceae*) и включают, например, пшеницу (включая пшеницу спельта, пшеницу однозернянка, пшеницу двузернянка, камут, твердую пшеницу и тритикале), рожь, ячмень, рис, канадский рис, маис (кукурузу), просо, сорго, тефф, фоню и овес.

Целевыми организмами для задач настоящего изобретения предпочтительно являются грибы, вызывающие грибковые болезни в винограде.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления целевыми организмами для задач настоящего изобретения являются грибы, вызывающие грибковые болезни в хмеле.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления целевыми организмами для задач настоящего изобретения являются грибы, вызывающие грибковые болезни в овощных растениях, выбранных из группы, включающей томаты, паприку, тыкву, огурец, цукини и баклажан.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления целевыми организмами для задач настоящего изобретения являются грибы, вызывающие грибковые болезни в табаке.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления целевыми организмами для задач настоящего изобретения являются грибы, вызывающие грибковые болезни в злаках, в особенности, в пшенице.

В предпочтительном варианте осуществления фосфонат А или смесь фосфонатов А и В применяют для борьбы с настоящей мучнистой росой, особенно предпочтительно для борьбы с настоящей мучнистой росой на

винограде, хмеле, овощных растениях, торфе, табаке, декоративных растениях и/или злаках, более предпочтительно на винограде, хмеле, овощных растениях и/или злаках, более предпочтительно на винограде, хмеле и/или злаках, особенно предпочтительно на винограде и/или хмеле и наиболее

5 предпочтительно на винограде. Предпочтительно, если овощные растения выбраны из группы, включающей томаты, паприку, тыкву, огурец, цукини и баклажан, и особенно предпочтительным является огурец, и предпочтительно, если злаком является пшеница.

10 В другом предпочтительном варианте осуществления фосфонат А или смесь фосфонатов А и В применяют для борьбы с ложной мучнистой росой, особенно предпочтительно для борьбы с ложной мучнистой росой на винограде, хмеле, овощных растениях, торфе, табаке, декоративных растениях и/или злаках, более предпочтительно на винограде, хмеле, овощных растениях и/или злаках, более предпочтительно на винограде, хмеле и/или злаках, особенно

15 предпочтительно на винограде и/или хмеле и наиболее предпочтительно на винограде. Предпочтительно, если овощные растения выбраны из группы, включающей томаты, паприку, тыкву, огурец, цукини и баклажан, и особенно предпочтительным является огурец, и предпочтительно, если злаком является пшеница.

20 Предпочтительно, если растения обрабатывают таким образом, что растение или части растения вводят в соприкосновение с фосфонатом А или его смесью с фосфонатом В. Как разъяснено выше, в этом контексте значение термина "смесь" не ограничено физической смесью. Таким образом, в случае, если используют также фосфонат В, то фосфонат А и фосфонат В можно

25 наносить на растения или на части растения в виде физической смеси или по отдельности. В случае раздельного нанесения фосфонат А и фосфонат В можно наносить одновременно или последовательно, однако в последнем случае отдельные компоненты следует наносить через короткий промежуток времени, предпочтительно через промежуток времени, равный несколько секунд или

30 несколько минут, например, 1, 2 или 3 мин, вплоть до 1 дня. Однако предпочтение отдается совместному нанесению с использованием готовой к применению композиции, которая содержит оба компонента (т. е. применение фосфонатов А и В в виде физической смеси).

Эти пояснения аналогичным образом применимы к обработке семян или почвы, а также к применению в качестве удобрения (как это описано ниже).

Фосфонат А или его смесь с фосфонатом В можно наносить в разных формах, например, в форме жидкой композиции, например, водной дисперсии, особенно предпочтительно водной суспензии, или в твердой форме, такой как 5
дуст или порошок. В предпочтительном варианте осуществления фосфонат А или его смесь с фосфонатом В наносят в форме жидкой композиции, предпочтительно в форме водной дисперсии, особенно предпочтительно водной суспензии. Водную суспензию, которую в конечном счете наносят, получают, 10
например, из концентрата суспензии (КС), смачивающегося порошка (СП) или диспергирующегося в воде гранулята (ВГ), который разбавляют водой для обеспечения необходимой концентрации.

Если фосфонат А или его смесь с фосфонатом В наносят в форме жидкой композиции, например, водной дисперсии, особенно предпочтительно водной суспензии, то готовая к применению композиция содержит фосфонат А в 15
количестве, предпочтительно равном от 0,01 до 30 г/л, более предпочтительно от 0,01 до 25 г/л, более предпочтительно от 0,01 до 20 г/л, более предпочтительно от 0,05 до 10 г/л, еще более предпочтительно от 0,1 до 5 г/л и особенно предпочтительно от 0,1 до 1 г/л.

Обработка растений или их частей, или семян, или почвы, в которой 20
произрастают или будут произрастать растения, может быть и защитной, и лечебной, т. е. проводимой до или после заражения фитопатогенными грибами. Предпочтительно, если ее проводят по времени как можно ближе к моменту заражения, т. е. до или после заражения в момент времени, который находится 25
как можно ближе к моменту заражения. Более предпочтительно, если ее проводят, как защитную обработку, т. е. до возникновения заражения фитопатогенными грибами.

Выбор момента времени нанесения, количества нанесений и 30
использующиеся нормы расхода в каждом случае необходимо подбирать в соответствии с преобладающими условиями и их в каждом отдельном случае должен определять специалист в данной области техники.

Так, например, норма расхода в случае защитной обработки, проводимой путем некорневого внесения фосфоната А, обычно находится в диапазоне от 0,01

до 100 кг/га, предпочтительно от 0,1 до 50 кг/га, более предпочтительно от 0,1 до 20 кг/га, более предпочтительно от 1 до 15 кг/га и особенно предпочтительно от 2 до 10 кг/га. Оптимальные нормы расхода зависят, в частности, от подлежащего обработке растения, от погодных условий (например, при дождливых условиях обычно необходимы более высокие нормы расхода) и от того, проводят ли защитную или лечебную обработку (при лечебной обработке обычно необходимы более низкие нормы расхода, чем при защитной обработке), и их в каждом отдельном случае может определить специалист в данной области техники.

10 В предпочтительном варианте осуществления, если фосфонат А или его смесь с фосфонатом В предназначены для применения в виде водной композиции для некорневого внесения, то предпочтительно, если водная композиция содержит вспомогательное вещество, облегчающее проникновение через кутикулы растений, такое как смачивающий агент. Количество смачивающего агента зависит и от типа агента, и от целевой поверхности растения, и обычно находится в диапазоне от 0,001 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 0,1 мас.% в пересчете на полную массу готовой к применению композиции. Смачивающие агенты могут быть по природе анионогенными или неионогенными и ими являются, например, нафталинсульфоновые кислоты, включая их соли с щелочными металлами, щелочноземельными металлами, аммонием и аминами, этоксилаты жирных спиртов, этоксилированные алкилфенолы, алкилполиглизиды, эфиры глицерина и жирных кислот, алкоксилаты касторового масла, алкоксилаты жирных кислот, алкоксилаты амидов жирных кислот, полидиэтаноламиды жирных кислот, этоксилаты ланолина, эфиры полигликоля и жирных кислот или кремнийорганические соединения, такие как соединения торговых марок Silwet®.

Добавление вспомогательных веществ, облегчающих проникновение через кутикулы растений, является предпочтительным в особенности в случае лечебной обработки. Таким образом, в особенности в случае лечебной обработки и в особенности, если фосфонат А или его смесь с фосфонатом В предназначена для применения в виде жидкой композиции для некорневого внесения, предпочтительно, если водная композиция содержит смачивающий агент.

Воздействие описанного выше фосфоната А или его смеси с фосфонатом В не ограничивается фунгицидным воздействием на растения, а является общим фунгицидным воздействием и поэтому его можно использовать для защиты материала, отличающегося от растений, материала для размножения растений и почвы, в которой произрастает или будет произрастать растение, такого как, например, неживой материал, от поражения грибами или для борьбы с грибами на материале, отличающемся от растений, материала для размножения растений или почвы, в которой произрастает или будет произрастать растение, таком как, например, неживой материал. Таким образом, смесь, предлагаемую в настоящем изобретении, также можно использовать в качестве консерванта и/или для борьбы с грибами на неживом материале.

Неживым материалом, подлежащий обработке, предлагаемой в настоящем изобретении, являются, например, пищевые продукты. Другим примером неживого материала являются строительные материалы, такие как штукатурка, материалы покрытий, краска, древесина, настилочные материалы, металл, стекло, кирпич, полимерные материалы или бетон.

В отношении грибов, с которыми предпочтительно проводят борьбу, дается ссылка на приведенные выше пояснения.

В другом предпочтительном варианте осуществления определенный выше фосфонат А или его смесь с фосфонатом В используют в качестве удобрения или питательного вещества для растений. Термины "удобрение" и "питательное вещество для растений" используют, как синонимы. Отношение количества молей фосфоната кальция, содержащегося в фосфонате А и в фосфонате В, если он содержится, к количеству фосфоната магния, содержащегося в фосфонате А и в фосфонате В, если он содержится, составляет от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, более предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5 и особенно предпочтительно, если оно равно примерно 1:1. В этом контексте "примерно" включает отклонения, которые возникают вследствие погрешностей взвешивания и/или вследствие непостоянства содержаний солей (например, вследствие использования разных источников и природных различий их источников), использующихся для получения смеси, предлагаемой в настоящем изобретении.

Фосфонат А или его смесь с фосфонатом В обеспечивает внесение фосфора, кальция и магния, возможно также калия и/или аммония, если также вносят фосфонат В, и если он содержит фосфонаты, образованные с последними противокатионами, в особенности, при некорневом внесении, но также при внесении через корни.

В отношении предпочтительных вариантов осуществления фосфоната А, его смеси с фосфонатом В и формы, в которой их наносят, дается ссылка на приведенные выше пояснения.

Другим объектом настоящего изобретения является смесь, содержащая гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, в которой отношение количества молей гидрофосфоната кальция к количеству молей гидрофосфоната магния составляет от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, особенно предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5; отличающейся тем, что в твердой форме смесь обладает растворимостью в воде при 20°C, составляющей не более 5 г/л. Предпочтительно, если смесь обладает растворимостью в воде при 20°C, составляющей не более 3 г/л, особенно предпочтительно при 20°C составляющей не более 2 г/л.

"Твердая форма" означает твердое вещество, которое содержит не более 5 мас.%, предпочтительно менее 2 мас.% жидких компонентов (обычно воды) в пересчете на массу формы.

Однако смесь, предлагаемая в настоящем изобретении, необязательно находится в твердой форме; она также может находиться в других формах, например, в виде водной суспензии. Однако определено, что, если она находится в такой другой форме, то при превращении этой другой формы в твердую форму, например, путем удаления воды из водной суспензии, эта твердая форма обладает указанными выше характеристиками.

В предпочтительном варианте осуществления смесь дополнительно содержит дигидрофосфонат кальция, дигидрофосфонат магния, гидрофосфонат калия, дигидрофосфонат калия или дигидрофосфонат аммония, или смесь по меньшей мере двух этих фосфонатов. В этом случае отношение массы полного количества гидрофосфоната кальция и гидрофосфоната магния к массе полного количества дополнительных фосфонатов (дигидрофосфонат кальция, дигидрофосфонат магния, гидрофосфонат калия, дигидрофосфонат калия,

дигидрофосфонат аммония или смесь по меньшей мере двух этих фосфонатов) предпочтительно составляет от 100:1 до 1:1, более предпочтительно от 10:1 до 1,5:1, особенно предпочтительно от 10:1 до 2:1. Предпочтительно, если отношение суммарного количества молей гидрофосфоната кальция и дигидрофосфоната кальция, если он содержится, к суммарному количеству молей гидрофосфоната магния и дигидрофосфонат магния, если он содержится, составляет от 10:1 до 1:10, более предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, особенно предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5, наиболее предпочтительно, если оно равно примерно 1:1. В этом контексте "примерно" включает отклонения, которые возникают вследствие погрешностей взвешивания и/или вследствие непостоянства содержаний солей (например, вследствие использования разных источников и природных различий их источников), используемых для получения смеси, предлагаемой в настоящем изобретении.

15 Предпочтительно, если смесь дополнительно содержит дигидрофосфонат кальция и/или дигидрофосфонат магния.

В предпочтительном варианте осуществления смесь находится в виде водной дисперсии, предпочтительно в виде водной суспензии, в которой не менее 80%, предпочтительно не менее 90% частиц обладают размером, равным не более 10 мкм.

Другим объектом настоящего изобретения является способ получения смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, включающей введение в реакцию доломита с фосфоновой кислотой или дигидрофосфонатом, или с ними обоими, и предпочтительно с фосфоновой кислотой.

Дигидрофосфонаты предпочтительно выбраны из группы, включающей дигидрофосфонаты щелочных металлов, такие как дигидрофосфонат натрия (NaH_2PO_3) или дигидрофосфонат калия (KH_2PO_3), и дигидрофосфонат аммония $[(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3]$. Предпочтительно, если используют дигидрофосфонат калия, дигидрофосфонат аммония или их смесь.

Термин "доломит" с одной стороны означает осадочную карбонатную горную породу ("доломитит" или "доломитовая порода"), которая обладает высоким выраженным в процентах содержанием (обычно не менее 90 мас.% в

пересчете на полную массу доломитовой породы) минерального доломита, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. С другой стороны, как это понятно из приведенных выше пояснений, термин "доломит" также означает только минеральный доломит, описывающийся элементной формулой $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

5 В контексте настоящего изобретения термин "доломит", если не указано иное, не означает доломитовую породу, а означает минеральный доломит, описывающийся элементной формулой $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, который встречается в доломитовой породе, и также включает частично прокаленный доломит, полностью прокаленный доломит и смеси этих форм. В частично прокаленном доломите часть карбоната магния или весь карбонат магния превращен в оксид магния. Это обеспечивают путем нагревания доломита примерно до 850°C . Частично прокаленный доломит можно описать формулой $\text{Ca}(\text{CO}_3)_a/\text{MgO}/b\times\text{Mg}(\text{CO}_3)$, в которой a и b являются долями числа 1 так, что $a + b = 1$, где a равно от 0,5 до 1, предпочтительно от 0,8 до 1, особенно
10 предпочтительно от 0,9 до 1, и b равно от 0 до 0,5, предпочтительно от 0 до 0,2, особенно предпочтительно от 0 до 0,1. В предпочтительном варианте осуществления частично прокаленный доломит описывается формулой $\text{Ca}(\text{CO}_3)/0,9\times\text{MgO}/0,1\times\text{Mg}(\text{CO}_3)$. Полностью прокаленный доломит описывается элементной формулой CaMgO_2 .

20 В одном предпочтительном варианте осуществления в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, используют доломит в прямом смысле этого термина ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Одним преимуществом использования доломита в прямом смысле этого термина ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) является то, что он вступает в реакцию при небольших
25 скоростях протекания реакции и поэтому реакция с фосфоновой кислотой или с дигидрофосфонатом является менее экзотермической, чем в случае использования прокаленного доломита, и в результате устранено образование (токсичного) фосфана, который может образоваться при экзотермических условиях.

30 В другом предпочтительном варианте осуществления в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, используют доломит, находящийся в частично прокаленной форме.

Использования частично прокаленной формы объединяет преимущества и недостатки использования доломита в прямом смысле этого термина и полностью прокаленной формы.

В другом предпочтительном варианте осуществления в способе,
5 предлагаемом в настоящем изобретении, используют доломит, находящийся в полностью прокаленной форме.

Одним преимуществом использования доломита, находящегося в полностью прокаленной форме, является то, что не образуется диоксид углерода и поэтому не происходит образование пены и нет необходимости удаления
10 диоксида углерода. Однако реакция с использованием доломита, находящегося в полностью прокаленной форме, является существенно более экзотермической, чем реакция с использованием доломита в прямом смысле этого термина, что может привести к образованию фосфана, если выделяющееся при протекании
15 реакции тепло не отводят надлежащим образом. Однако поддержание температуры реакционной смеси ниже 70°C предотвращает образование фосфана, таким образом, при таких условиях, безусловно, можно использовать доломит, находящийся в полностью прокаленной форме.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления в способе,
предлагаемом в настоящем изобретении, используют смесь по меньшей мере
20 двух (т. е. двух или трех) из следующих трех компонентов: доломит в прямом смысле этого термина, частично прокаленный доломит, полностью прокаленный доломит.

Доломит можно получить из минеральных источников, т. е. доломитовой породы, а также можно повторно использовать полученный из промышленных
25 источников. Доломит и частично прокаленный доломит используют в качестве фильтрующего материала в системах водоснабжения, таких как использующиеся компаниями по водоснабжению. Кроме того, доломит и частично прокаленный доломит используют в системах водоснабжения для уменьшения кислотности (вызванной избытком CO₂) при обработке питьевой воды. Системы
30 водоснабжения постоянно выбрасывают доломитовый материал, который все еще обладает качеством, достаточном для его использования в способе, предлагаемом в настоящем изобретении. Это делает исходное вещество для способа, предлагаемого в настоящем изобретении, крайне недорогостоящим и,

кроме того, обеспечено повторное использование материала, который в другом случае необходимо было бы выбросить .

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления в способе, предлагаемом в настоящем изобретении, используют доломит в прямом смысле этого термина ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), доломит, находящийся в частично прокаленной форме или их смесь, где доломит представляет собой доломитный материал, полученный из систем водоснабжения, т. е. который использовали в системах водоснабжения и который выполнил свою функцию.

Альтернативно, в качестве доломитового материала можно использовать доломит в прямом смысле этого термина ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), доломит, находящийся в частично прокаленной форме или их смеси, использующиеся в системах водоснабжения.

Доломит и фосфоновую кислоту используют при молярных соотношениях, предпочтительно составляющих от 1:1 до 1:4, более предпочтительно от 1:1,2 до 1:4, более предпочтительно от 1:1,5 до 1:4, более предпочтительно от 1:2 до 1:4, особенно предпочтительно от 1:2 до 1:3 и более предпочтительно равных 1:2. В этом случае "примерно" включает отклонения от точного молярного соотношения, которые возникают вследствие погрешностей взвешивания или разной чистоты исходных соединений. Для расчета молярных соотношений используют следующие значения: 1 моль доломита соответствует 1 молю $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (примерно 184 г/моль) или $\text{Ca}(\text{CO}_3)/a \times \text{MgO}/b \times \text{Mg}(\text{CO}_3)$ (например, для $\text{Ca}(\text{CO}_3)/0,9 \times \text{MgO}/0,1 \times \text{Mg}(\text{CO}_3)$ примерно 144,4 г/моль) или CaMgO_2 (примерно 96 г/моль), и 1 моль фосфоновой кислоты соответствует 1 молю H_3PO_3 (примерно 82 г/моль).

Чем больше относительное количество используемой фосфоновой кислоты, тем больше количество дигидрофосфонатов кальция и/или магния, содержащихся в полученной реакционной смеси. Эти дигидрофосфонаты обладают хорошей растворимостью в воде и, таким образом, являются подходящими в случае, если необходимо быстрое фунгицидное воздействие полученной смеси. В отличие от этого, гидрофосфонаты кальция и магния практически нерастворимы в воде и, таким образом, образуют депо на обработанном субстрате, что обеспечивает долговременное фунгицидное

воздействие на обработанном субстрате. Таким образом, путем изменения относительного количества фосфоновой кислоты можно получить смеси, обладающие комбинацией кратковременного и длительного воздействия, или обладающие в основном длительным воздействием. Следует отметить, что указанное выше максимальное количество фосфоновой кислоты (отношение количества молей доломита к количеству молей фосфоновой кислоты составляет 1:4) все же приводит к образованию гидрофосфонатов кальция и магния в существенных количествах.

Если вместо фосфоновой кислоты используют дигидрофосфонат, то отношение количества молей доломита к количеству молей дигидрофосфоната предпочтительно составляет от 1:1 до 1:8, более предпочтительно от 1:2 до 1:8, более предпочтительно от 1:3 до 1:6, особенно предпочтительно от 1:4 до 1:6.

Доломит и фосфоновую кислоту или дигидрофосфонат обычно вводят в реакцию друг с другом путем (1.1) получения водной дисперсии доломита и (2.1) добавления к ней фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси, в чистом виде или в виде водного раствора, или наоборот путем (1.2) получения водного раствора фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси и (2.2) добавления к нему доломита в чистом виде или в виде водной дисперсии. Обе последовательности добавления могут обеспечить сравнимые результаты. В другой альтернативной методике (1.3) получают водную среду, например, воду и затем (2.3) в нее одновременно добавляют все компоненты реакции, т. е. фосфоновую кислоту и/или дигидрофосфонат и доломит, в чистом виде или в виде водного раствора/водной дисперсии.

Если доломит используют в виде твердого вещества, то предпочтительно, если его добавляют к реакционной смеси в тонкоизмельченном виде, например, в виде порошкообразного вещества, для обеспечения достаточной скорости протекания реакции. Размер частиц фосфоновой кислоты и дигидрофосфоната является менее важным, поскольку они сразу растворяются в воде.

Компонент, предназначенный для добавления на стадиях (2.1), (2.2) или (2.3), предпочтительно добавляют непрерывно или порциями.

Если реакцию доломита и фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната проводят с использованием стадий (1.1) и (2.1), то предпочтительно, если на стадии (2.1) фосфоновую кислоту или дигидрофосфонат, или их смесь

добавляют в виде водного раствора, поскольку в противном случае необходимо обеспечить медленное добавление, поскольку при слишком быстром добавлении протекание (экзотермической) реакции может привести к локальным повышениям температуры, что повышает вероятность образования фосфана.

5 Кроме того проведение реакции с использованием стадий (1.1) и (2.1) обладает тем недостатком, что при определенных обстоятельствах, в особенности, если доломит не используют в очень тонкоизмельченном виде и если используют частично или полностью прокаленный доломит, то в начале добавления фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси на
10 поверхности доломита может образоваться покрытие из плохо растворимых гидрофосфонатов, что существенно уменьшает скорость протекания реакции.

Проведение реакции с использованием стадий (1.2) и (2.2) легче и реакция обычно протекает с более высокой скоростью и поэтому в предпочтительном варианте осуществления доломит и фосфоновую кислоту или дигидрофосфонат,
15 или их смесь вводят в реакцию друг с другом путем (1.2) получения водного раствора фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната. или их смеси и (2.2) добавления к нему доломита в чистом виде или в виде водной дисперсии; особенно предпочтительно в чистом виде.

Для получения тонкодисперсного продукта водный раствор фосфоновой
20 кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси, полученный на стадии (1.2), предпочтительно должен содержать фосфоновую кислоту или дигидрофосфонат, или их смесь в количестве, составляющем от 10 до 50 мас.%, более предпочтительно от 15 до 45 мас.%, особенно предпочтительно от 20 до 40 мас.% в пересчете на полную массу водного раствора, полученного на стадии
25 (1.2).

Если используют доломит в прямом смысле этого термина или частично прокаленный доломит, то выделяется CO_2 , что может привести к образованию пены. Поэтому может оказаться целесообразным добавление ингибитора пенообразования к водной реакционной среде, например, к водной дисперсии,
30 использующейся на стадии (1.1) или (1.2), или к водной среде, использующейся на стадии (1.3), или к дополнительным компонентам, если их добавляют в виде водных растворов или дисперсий. Типичными ингибиторами пенообразования являются кремнийсодержащие соединения, например, силиконы, такие как

диметилсиликоны, или модифицированные полиэтиленоксидом гептаметилтрисилоксаны; обладающие длинными цепями спирты и соли жирных кислот. Обычно их используют в количестве, составляющем от 0,1 до 10 г в пересчете на 1 л водной среды, полученной до добавления второго реагента или
5
обоих реагентов, предпочтительно от 0,5 до 5 г/л и особенно предпочтительно от 1 до 5 г/л.

В зависимости от концентрации реагентов, поверхности компонентов, если их добавляют в твердом виде, и, в особенности, от скорости проведения добавления на стадиях (2.1), (2.2) или (2.3), реакция может являться
10
экзотермической, поэтому может оказаться целесообразным обеспечение средств для регулирования выделения тепла, таких как внешнее охлаждение.

Однако обычно реакция протекает регулируемым образом, поэтому принципиально возможным является даже проведение реакции непосредственно в баке для смешивания, в особенности, если скорость добавления является
15
достаточно низкой и, в особенности, если используют полностью прокаленный доломит, чтобы не возникало затруднений, связанных с образованием CO_2 .

Водная дисперсия или водный раствор, использующийся на стадии (1.1) или (1.2), или водная среда, использующаяся на стадии (1.3), и/или водные дисперсии или растворы, использующиеся на стадии (2.1), (2.2) или (2.3), могут
20
дополнительно содержать дополнительные фосфонаты, такие как дигидрофосфонат или гидрофосфонат калия, или фосфонат аммония. В этом случае полученная смесь содержит фосфонат В, определенный и описанный выше.

Альтернативно, для получения смеси, которая также содержит фосфонат В,
25
определенный и описанный выше, в смесь, полученную по реакции доломита с фосфоновой кислотой или дигидрофосфонатом, добавляют дигидрофосфонат и/или гидрофосфонат калия и/или фосфонат аммония в необходимом количестве.

В зависимости от относительных содержаний используемых исходных
30
веществ полученная реакционная смесь обычно обладает значением рН, находящимся в диапазоне от 2 до 8, предпочтительно от 3 до 7, особенно предпочтительно от 4 до 7. Если полученное значение рН не соответствует необходимому, то его можно отрегулировать по обычным методикам, таким как

добавление основания, такого как NaOH, KOH, Na₂CO₃ или CaCO₃, если значение pH ниже необходимого, или наоборот, если значение pH является слишком высоким, путем добавления кислоты, предпочтительно фосфоновой кислоты, или любой другой нетоксичной кислоты, такой как HCl, фосфорная кислота или лимонная кислота.

Альтернативно, реакцию смесь можно забуферить путем использования уже забуференной водной реакционной среды или путем добавления буфера к реакционной смеси после завершения реакции.

Полученная реакционная смесь обычно является суспензией. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает наличие нерастворимых солей (гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния) в виде очень мелких частиц, поэтому полученная суспензия является очень тонкодисперсной и иногда даже обладает кремообразной консистенцией. Эта консистенция обеспечивает возможность непосредственного нанесения реакционной смеси в применении и в способе, предлагаемых в настоящем изобретении, без необходимости проведения какой-либо дополнительной обработки. В предпочтительном варианте осуществления не менее 80%, предпочтительно не менее 90% частиц, содержащихся в полученной реакционной смеси, обладают размером, равным менее 10 мкм. Разумеется, реакцию смесь можно дополнительно разбавить или концентрировать; см. приведенные ниже пояснения. Является ли разбавление или концентрирование целесообразным зависит, разумеется, в частности, от предполагаемой формы нанесения и нормы расхода, и от используемых условий проведения реакции, в особенности, в случае разбавления реакционной смеси.

Реакционная смесь обычно обладает чистотой, достаточной для ее использования в применении и в способе, предлагаемых в настоящем изобретении, без обработки, или, при необходимости после дополнительного разбавления. Альтернативно, смесь можно высушить и получить твердое вещество, например, путем отфильтровывания или центрифугирования осадка и его сушки или путем удаления воды из реакционной смеси, например, путем отгонки, при необходимости проводимой в вакууме, выпаривания или сушки в барабанной сушилке или путем распылительной сушки. Полученную твердую смесь можно использовать в форме порошка или дуста, или ее можно повторно

суспендировать в водной среде. Если смесь предназначена для нанесения в форме порошка или дуста, то может оказаться необходимым ее дополнительное измельчение, чтобы получить порошок для опыления.

5 Однако в предпочтительном варианте осуществления реакционную смесь используют в применении и в способе, предлагаемых в настоящем изобретении, без проведения сушки. Если это является подходящим, то реакционную смесь можно дополнительно разбавить, например, для облегчения нанесения с помощью насоса или опрыскивателя.

10 Однако смесь также можно приготовить в любой другой подходящей форме.

В предпочтительном варианте осуществления, если смесь предназначена для применения в виде водной композиции для некорневого внесения, то добавляют смачивающий агент. Количество смачивающего агента обычно находится в диапазоне от 0,001 до 1 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 0,1 мас.% в пересчете на полную массу готовой к применению композиции.

15 Смачивающие агенты могут быть по природе анионогенными или неионогенными и ими являются, например, нафталинсульфоновые кислоты, включая их соли с щелочными металлами, щелочноземельными металлами, аммонием и аминами, этоксилаты жирных спиртов, этоксилированные алкилфенолы, алкилполиглицозиды, эфиры глицерина и жирных кислот, алкоксилаты касторового масла, алкоксилаты жирных кислот, алкоксилаты амидов жирных кислот, полидиэтаноламиды жирных кислот, этоксилаты ланолина, эфиры полиглицоля и жирных кислот или кремнийорганические соединения, такие как соединения торговых марок Silwet®.

25 Другим объектом настоящего изобретения является смесь, содержащая гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, получаемая описанным выше способом.

Настоящее изобретение также относится к применению этой смеси для борьбы с вредными грибами, к способу борьбы с вредными грибами, к способу 30 борьбы с вредными грибами с использованием указанной смеси и к ее применению в качестве удобрения или питательного вещества для растений.

В предпочтительном варианте осуществления композиция, применяющаяся в соответствии с настоящим изобретением, или смесь, предлагаемая в настоящем

изобретении, т. е. фосфонат А или смесь фосфоната А и фосфоната В, не содержит никакого дополнительного фосфата. "Дополнительный" фосфат означает такой частный случай, в котором фосфонат А или фосфонат В может содержать незначительные количества фосфатов, содержащиеся в природном источнике, из которого получены фосфонат А или фосфонат В, или 5 содержащиеся вследствие их технологии производства, однако такие фосфаты, если они содержатся, обычно содержатся в небольших количествах, таких как составляющие менее 1 мас.%, в пересчете на полную массу фосфоната А или фосфоната В. В любом случае в предпочтительном варианте осуществления в 10 применении, предлагаемом в настоящем изобретении, не используют дополнительного фосфата или его не добавляют к смеси, предлагаемой в настоящем изобретении.

В отличие от того, что можно было ожидать с учетом предшествующего уровня техники, неожиданно оказалось, что смеси, содержащие гидрофосфонат 15 кальция и гидрофосфонат магния, являются эффективными для защиты от аскомицетов. Кроме того, эти смеси являются эффективными для защиты широкого спектра других вредных грибов и их можно использовать для защитной и лечебной обработки растений, а также для обработки любых, также неживых, субстратов. Благоприятно, что они обладают долговременным 20 воздействием, что можно, при желании и необходимости, объединить с быстрым воздействием путем их смешивания с фосфонатами, перечисленными выше, как ингредиенты фосфоната В. Если не ограничиваться теоретическими соображениями, то можно предположить, что причиной долговременного воздействия по меньшей мере частично является низкая растворимость в воде 25 гидрофосфонатов кальция и магния, что обеспечивает лишь медленное выделение активного агента.

Кроме того, смеси, содержащие гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, являются полезными удобрениями и питательными веществами для растений.

30 Конкретную смесь гидрофосфоната кальция и гидрофосфоната магния, получают способом получения, предлагаемым в настоящем изобретении. Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, обеспечивает получение смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, чрезвычайно

простым путем, с использованием недорогостоящих исходных веществ и при этом не требуется проведение каких-либо стадий очистки или выделения.

Настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью приведенных ниже примеров и чертежей.

5 Чертежи

На фиг. 1 представлены листья винограда винного сорта "Müller-Thurgau" через 8 дней после заражения посредством *Uncinula necator* (см. пример В.2). 1 - листья, обработанные суспензией примера 1, и 2 - необработанные контрольные листья.

10 На фиг. 2 представлены растения пшеницы сорта "Kanzler" через 8 дней после заражения посредством *Erysiphe graminis* (см. пример В.3). 1 - листья, обработанные суспензией примера 1, и 2 - необработанные контрольные листья.

На фиг. 3 представлены ломтики хлеба Пумперникель через 1 неделю после инокуляции посредством *Rhizopus stolonifer*. 1 - обработанный водой контрольный ломтик, 2 - ломтик, обработанный смесью примера 8 (разбавление 1:50), 3 - ломтик, обработанный смесью примера 1 (разбавление 1:50) и 4 - ломтик, обработанный сорбиновой кислотой, стандартным консервантом (см. пример В.4). Пояснение, касающееся ломтика, обработанного смесью примера 1: беловатый цвет наблюдается вследствие более высокого содержания частиц, чем в случае обработки смесью примера 8.

15 Примеры

А. Примеры синтеза

25 Порошкообразный доломит, частично прокаленный доломит и полностью прокаленный доломит получали от фирмы Dolomitwerk Jettenberg, Germany. Фосфорную кислоту получали от фирмы ICL-IP Bitterfeld-Wolfen, Germany. В примерах В в каждом случае добавляли 0,2 г противовспенивателя Silwet L-77. Используемой водой являлась деминерализованная вода.

Пример 1

30 14,4 г (0,1 моля) Частично прокаленного доломита, обладающего размером частиц, равным $<0,5$ мм, медленно суспендировали в 70 мл воды. Затем в течение 1 ч добавляли 16,4 г (0,2 моля) кристаллической фосфорной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 70°C. Смесью перемешивали в

течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую суспензию, обладающую значением рН, равным 4,8.

Пример 2

10 г (0,05 моля) Порошкообразного доломита, обладающего размером
5 частиц, равным 20 мкм, суспендировали в 50 мл воды. Затем добавляли 9,02 г
(0,11 моля) кристаллической фосфорной кислоты с такой скоростью, чтобы
можно было регулировать образование пены. Получали белую суспензию,
обладающую значением рН, равным 6,5.

Пример 3

10 44,6 г (0,54 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем
добавляли 50 г (0,27 моля) порошкообразного доломита. Смесь перемешивали в
течение ночи и получали белую суспензию, обладающую значением рН, равным
7.

Пример 4

15 66,9 г (0,81 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем
добавляли 50 г (0,27 моля) порошкообразного доломита. Смесь перемешивали в
течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую суспензию,
обладающую значением рН, равным 5,2.

Пример 5

20 89 г (1,1 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем
добавляли 50 г (0,27 моля) порошкообразного доломита. Смесь перемешивали в
течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую суспензию,
обладающую значением рН, равным 3,6.

Пример 6

25 44,1 г (0,54 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем
добавляли 39,3 г (0,27 моля) частично прокаленного порошкообразного
доломита. Смесь перемешивали в течение ночи и получали поддающуюся
перемешиванию белую суспензию, обладающую значением рН, равным 4,5.

Пример 7

30 44,1 г (0,54 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем
добавляли 25,9 г (0,27 моля) полностью прокаленного доломита. Смесь
перемешивали в течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую
суспензию, обладающую значением рН, равным 6.

Пример 8

66,9 г (0,81 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем в течение 60 мин добавляли 25,9 г (0,27 моля) полностью прокаленного доломита. Смесь перемешивали в течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую суспензию, обладающую значением рН, равным 4,8.

Пример 9

25,9 г (0,27 моля) Полностью прокаленного доломита растворяли в 110 мл воды. Затем в течение 60 мин добавляли 66,9 г (0,81 моля) фосфорной кислоты. Смесь перемешивали в течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую суспензию, обладающую значением рН, равным 5.

Пример 10

88,2 г (1,1 моля) Фосфорной кислоты растворяли в 110 мл воды. Затем в течение 60 мин добавляли 25,9 г (0,27 моля) полностью прокаленного доломита. Смесь перемешивали в течение ночи и получали поддающуюся перемешиванию белую суспензию, обладающую значением рН, равным 2.

Пример 11

К суспензии примера 10 порциями добавляли 60,48 г 50% водного раствора КОН с такой скоростью, чтобы температура не превышала 50°C. Получали белый кремообразный продукт, обладающий значением рН, равным 5,3.

Пример 12

К 30 мас.% водному раствору 10 молей фосфорной кислоты в течение 30 мин добавляли 4 моля доломита DJ (чрезвычайно чистый, полностью прокаленный доломит, содержащий эквимольные количества оксида Са и оксида Mg), выпускающегося фирмой Dolomitwerk Jettenberg Schöndorfer GmbH, Germany. Затем в течение 60 мин добавляли суспензию 3,5 моля доломита DJ в 600 мл воды. Обе стадии добавления проводили при охлаждении для поддержания температуры ниже 60°C. Смесь перемешивали в течение 6 ч и получали тонкодисперсную суспензию, обладающую значением рН, равным 3.

Пример 13 (для сравнения)

К 30 мас.% водному раствору 10 молей фосфорной кислоты в течение 30 мин добавляли 7,5 моля карбоната магния; температура была ниже 60°C. Затем добавляли 600 мл воды. Смесь перемешивали в течение 6 ч и получали тонкодисперсную суспензию, обладающую значением рН, равным 3-4.

Пример 14 (для сравнения)

К 30 мас.% водному раствору 10 молей фосфорной кислоты в течение 30 мин добавляли 7,5 моля карбоната кальция; температура была ниже 60°C. Затем добавляли 600 мл воды. Смесь перемешивали в течение 6 ч и получали тонкодисперсную суспензию, обладающую значением рН, равным 3-4.

В. Биологические примеры

Реакционную смесь, полученную в примере 1, разбавляли водой при соотношении 1:50 (об./об.), затем 0,025% добавляли Silwet® L-77.

В.1. Защитная обработка от *Sphaerotheca fuliginea* на огурцах

Два полностью развитых первичных листа *Trichosanthes cucumerina* (трихозант змеевидный) опрыскивали полученной выше смесью до точки стекания.

Для сравнения два полностью развитых первичных листа других растений трихозанта змеевидного обрабатывали с помощью VeriPhos®, выпускающегося фирмой Kwizda Agro, Austria, содержащего смесь дигидрофосфоната калия и дикалийфосфата ($\text{KH}_2\text{PO}_3/\text{K}_2\text{HPO}_4$). Степень разбавления рассчитывали таким образом, чтобы в результате обеспечить такую же молярную концентрацию фосфоната, как в примере 1.

На следующий день растения инокулировали конидиями *Sphaerotheca fuliginea*.

Через 8 дней после обработки определяли степень заражения и на основании результатов для зараженной поверхности листа рассчитывали эффективность W в соответствии с формулой Эббота:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \times 100$$

α означает выраженную в % степень заражения обработанных растений и β означает выраженную в % степень заражения необработанных (контрольных) растений.

Если эффективность равна 0, то степень заражения соответствует степени заражения необработанных растений, тогда как эффективность, равная 100, означает отсутствие заражения.

Результаты представлены в таблице 1

Таблица 1

Обработка	Эффективность
- (контроль)	0
VeriPhos (сравнительная)	56
Смесь примера 1	86

В.2. Защитная обработка от *Uncinula necator* на винограде винном

- 5 Листья винограда винного сорта "Müller-Thurgau", побег с 6-10 полностью развитыми листьями, обрабатывали аналогично тому, как это описано в примере В.1. Результаты приведены в таблице 2 и представлены на фиг. 1.

Таблица 2

Обработка	Эффективность
- (контроль)	0
Смесь примера 1	100

- 10 В.3. Защитная обработка от *Erysiphe graminis* на пшенице

Высеянные в горшки растения пшеницы сорта "Kanzler" (первые два развитых листа) обрабатывали аналогично тому, как это описано в примере В.1. Результаты приведены в таблице 3 и представлены на фиг. 2.

Таблица 3

Обработка	Эффективность
- (контроль)	0
Смесь примера 1	83

- 15 Аналогичные результаты получали с использованием продуктов реакции, полученных в примерах 2-11.

В.4. Защитная обработка от *Rhizopus stolonifer* на ржаном хлебе ("Пумперникель")

- 20 Стерильные ломтики Пумперникеля опрыскивали водой (контроль), 0,1% раствором сорбиновой кислоты (стандартный консервант) или смесью примера 1, или примера 8 (разбавляли водой при соотношении 1:50). Для инокуляции грибами небольшие диски фильтровальной бумаги пропитывали суспензией спор *Rhizopus stolonifer* и помещали в центр ломтиков Пумперникеля. После 25 инкубации в течение 1 недели определяли степень заражения грибами. Результаты приведены в таблице 4 и представлены на фиг. 3.

Таблица 4

Обработка	Площадь зараженной области [%]
- (контроль)	80
Смесь примера 1	< 5
Смесь примера 8	< 5
Сорбиновая кислота	40

5 Как можно видеть, грибы в большом количестве растут на необработанном ломтике хлеба, тогда как на ломтиках, обработанных в соответствии с настоящим изобретением, практически отсутствует заражение.

В.5. Воздействие на *Plasmopara viticola* на винограде винном

Высеянные в горшки растения винограда винного инокулировали посредством *Plasmopara viticola* до проведения некорневого внесения активного средства и после смывания покрытия активного средства с листьев для
10 исследования воздействия остаточного количества активного средства. Для обеспечения хорошей сопоставимости результатов и для предотвращения или по меньшей мере сведения к минимуму искажения результатов воздействия, например, вследствие использования листьев, обладающих разным физиологическим возрастом, или вследствие разных степеней воздействия,
15 проводили обработку половины листа: В каждом случае обрабатывали только половину листа, тогда как другая половина оставалась необработанной и ее использовали в качестве контроля и эталона для определения эффективности; разделение на две половины проводили по медианной жилке листа. Для этой цели для нанесения активных соединений на одну половину листа использовали
20 прецизионное устройство для опрыскивания, при этом половину листа, которая должна была оставаться необработанной, во время опрыскивания закрывали фильтровальной бумагой. Активные соединения не являются летучими и поэтому предполагали, что они не перемещаются с одной половины листа на другую в виде газовой фазы. В соответствии с принципами физиологии растений
25 также не происходит существенного внутреннего перемещения между областями листа, разделенных медианной жилкой листа.

В.5.1. Защитная и лечебная обработка от *Plasmopara viticola*

Для проведения обработки, предлагаемой в настоящем изобретении, реакционную смесь, полученную в примере 12, разбавляли водой при
30 соотношении 1:100 (об./об.), затем добавляли 0,05% Silwet® L-77.

Для сравнения реакционные смеси, полученные в примерах 13 и 14 соответственно, разбавляли водой при соотношении 1:200 (об./об.), затем добавляли 0,05% Silwet® L-77.

В теплице высеянные в горшки растения винограда винного (побеги с 10-14
5 листьями) инокулировали свежеприготовленной водной суспензией спор *Plasmopara viticola* (4×10^4 клеток/мл; на 1 лист распыляли 50 мл суспензии). Растения выдерживали в камере с влажной атмосферой в течение 12 ч.

Затем растения подвергали обработке, проводимой на половине листа, путем нанесения суспензии продукта примера 13, содержащего гидрофосфонат магния, или продукта примера 14, содержащего гидрофосфонат кальция, или
10 продукта примера 12, содержащего гидрофосфонат кальция и магния; в каждом случае смесь разбавляли и добавляли смачивающий агент, как это определено выше. Норма расхода в каждом случае составляла примерно 2 мкл/см^2 . Через 24 ч растения промывали путем погружения в воду и после сушки проводили
15 вторую инокуляцию описанной выше водной суспензией спор *Plasmopara viticola*.

Через 6 дней после первой инокуляции растения помещали в камеру с влажной атмосферой на 12 ч и затем визуально определяли степень заражения и на основании результатов для зараженной поверхности листа рассчитывали
20 эффективность W в соответствии с приведенной выше формулой Эббота.

Ожидаемые эффективности комбинаций активных соединений (т. е. гидрофосфоната магния и кальция) определяли по формуле Колби (Colby, S. R., "Calculating synergistic and antagonistic responses responses of herbicide combinations", Weeds, 15, pp. 20-22, 1967) и сопоставляли с наблюдающимися
25 эффективностями.

$$\text{Формула Колби: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E : ожидаемая эффективность, выраженная в % от значения для необработанных контрольных образцов, при использовании смеси активных соединений A и B в концентрациях a и b

30 x : эффективность, выраженная в % от значения для необработанных контрольных образцов, при использовании активного соединения A в концентрации a

у: эффективность, выраженная в % от значения для необработанных контрольных образцов, при использовании активного соединения В в концентрации b

Активное соединение	Рассчитанная эффективность* [%]	Наблюдающаяся эффективность [%]
Фосфонат Mg примера 13	-	16,5
Фосфонат Ca примера 14	-	24,6
Фосфонат Ca/Mg примера 12	37,1	80

5 *в соответствии с формулой Колби

Как можно видеть из этих результатов, смесь, предлагаемая в настоящем изобретении, обладает синергетическим воздействием.

В.5.2. Лечебная обработка от *Plasmopara viticola*

Эксперимент проводили по аналогии с описанным в примере В.5.1, однако
10 без проведения второй инокуляции. Через 5 дней после инокуляции растения помещали в камеру с влажной атмосферой на 12 ч и затем визуально определяли степень заражения и на основании результатов для зараженной поверхности листа рассчитывали эффективность W в соответствии с формулой Эббота. Ожидаемые эффективности комбинаций активных соединений (т. е.
15 гидрофосфоната магния и кальция) определяли по формуле Колби.

Активное соединение	Рассчитанная эффективность* [%]	Наблюдающаяся эффективность [%]
Фосфонат Mg примера 13	-	47,3
Фосфонат Ca примера 14	-	18,3
Фосфонат Ca/Mg примера 12	56,9	92,3

*в соответствии с формулой Колби

В.5.3. Защитная обработка от *Plasmopara viticola*

Эксперимент проводили по аналогии с описанным в примере В.5.1, однако
20 без проведения первой инокуляции. Через 5 дней после инокуляции растения помещали в камеру с влажной атмосферой на 12 ч и затем визуально определяли степень заражения и на основании результатов для зараженной поверхности листа рассчитывали эффективность W в соответствии с формулой Эббота. Ожидаемые эффективности комбинаций активных соединений (т. е.
25 гидрофосфоната магния и кальция) определяли по формуле Колби.

Активное соединение	Рассчитанная эффективность* [%]	Наблюдающаяся эффективность [%]
Фосфонат Mg примера 13	-	44,5
Фосфонат Ca примера 14	-	35,1
Фосфонат Ca/Mg примера 12	64,0	97,6

*в соответствии с формулой Колби

В.6. Защитная обработка от *Erysiphe graminis* на пшенице

В теплице растения пшеницы сорта Kanzler с 2-3 полностью развитыми
5 листами опрыскивали до точки стекания суспензией продукта примера 13,
содержащего гидрофосфонат магния, или продукта примера 14, содержащего
гидрофосфонат кальция, или продукта примера 12, содержащего гидрофосфонат
кальция и магния; в каждом случае смесь разбавляли и добавляли смачивающий
агент, как это определено в примере В.5.1. Через 24 ч растения инокулировали
10 конидиями *Erysiphe graminis*. Через 18 дней после обработки активными
соединениями визуальнo определяли степень заражения (образование конидий)
и на основании результатов для зараженной поверхности листа рассчитывали
эффективность W в соответствии с приведенной выше формулой Эббота.
Ожидаемые эффективности комбинаций активных соединений (т. е.
15 гидрофосфоната магния и кальция) определяли по формуле Колби.

Активное соединение	Рассчитанная эффективность* [%]	Наблюдающаяся эффективность [%]
Фосфонат Mg примера 13	-	36,7
Фосфонат Ca примера 14	-	11,7
Фосфонат Ca/Mg примера 12	44,1	73,3

*в соответствии с формулой Колби

В.7. Защитная обработка от *Sphaerotheca fuliginea* и *Erysiphe cichoracearum* на огурцах

В теплице листья растений огурца обыкновенного сорта "Chinesische
20 Schlangengurke" подвергали обработке, проводимой на половине листа, как это
описано в примере В.5, суспензией продукта примера 13, содержащего
гидрофосфонат магния, или продукта примера 14, содержащего гидрофосфонат
кальция, или продукта примера 12, содержащего гидрофосфонат кальция и
25 магния; в каждом случае смесь разбавляли и добавляли смачивающий агент, как
это определено в примере В.5.1. Через 24 ч растения инокулировали

5 смешанными конидиями *Sphaerotheca fuliginea* и *Erysiphe cichoracearum*. Через 18 дней после обработки активными соединениями визуальнo определяли степень заражения (образование конидий) и на основании результатов для зараженной поверхности листа рассчитывали эффективность W в соответствии с приведенной выше формулой Эббота. Ожидаемые эффективности комбинаций активных соединений (т. е. гидрофосфоната магния и кальция) определяли по формуле Колби.

Активное соединение	Рассчитанная эффективность* [%]	Наблюдающаяся эффективность [%]
Фосфонат Mg примера 13	-	43,3
Фосфонат Ca примера 14	-	20,0
Фосфонат Ca/Mg примера 12	54,7	86,7

*в соответствии с формулой Колби.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В для борьбы с вредными грибами; в котором

- 5 - фосфонат А представляет собой смесь гидрофосфоната кальция и гидрофосфоната магния, и
- фосфонат В выбран из группы, включающей дигидрофосфонат кальция, дигидрофосфонат магния, гидрофосфонат калия, дигидрофосфонат калия, дигидрофосфонат аммония и их смеси.

10

2. Применение по п. 1, в котором отношение количества молей фосфоната кальция, содержащегося в фосфонате А и фосфонате В, если он содержится, к количеству молей фосфоната магния, содержащегося в фосфонате А и фосфонате В, если он содержится, составляет от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, особенно предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5.

15

3. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором используют смесь фосфоната А и фосфоната В, в которой отношение массы полного количества фосфоната А к массе полного количества фосфоната В составляет от 100:1 до 1:1, предпочтительно от 10:1 до 1,5:1, особенно предпочтительно от 10:1 до 2:1.

20

4. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором фосфонат используют в форме водной дисперсии.

25

5. Применение по любому из предыдущих пунктов для борьбы с фитопатогенными грибами, предпочтительно, находящимися на листьях фитопатогенными грибами, находящимися в почве грибами и/или находящимися на семенах грибами.

30

6. Применение по любому из предыдущих пунктов для борьбы с грибами, выбранными из группы, включающей аскомицеты, оомицеты, дейтеромицеты и зигомицеты, предпочтительно для борьбы с аскомицетами.

5 7. Применение по п. 6 для борьбы с грибами отряда *Erysiphales* и/или рода *Rhizopus*, предпочтительно для борьбы с *Erysiphe necator*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea* и/или *Rhizopus stolonifer*.

10 8. Применение по п. 6 для борьбы с оомицетами, предпочтительно для борьбы с грибами рода *Plasmopara*, особенно предпочтительно для борьбы с *Plasmopara viticola*.

15 9. Способ борьбы с вредными грибами, в котором грибы, их местообитание или материалы, или растения, подлежащие защите от поражения грибами, или почву, в которой произрастают или будут произрастать растения, или материал для размножения растений обрабатывают эффективным количеством фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В, определенной в любом из п.п. 1-4.

20 10. Способ по п. 9, в котором вредные грибы являются такими, как определено в любом из п.п. 6-8.

25 11. Применение фосфоната А или смеси фосфоната А и фосфоната В, определенной в любом из п.п. 1-4, в качестве удобрения или питательного вещества для растений; где отношение количества молей фосфоната кальция, содержащегося в фосфонате А и в фосфонате В, если он содержится, к количеству молей фосфоната магния, содержащегося в фосфонате А и в фосфонате В, если он содержится, составляет от 10:1 до 10:1, предпочтительно от 5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, более предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5 и особенно предпочтительно, если оно равно примерно 1:1.

30 12. Смесь, содержащая гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, в которой отношение количества молей гидрофосфоната кальция к количеству молей гидрофосфоната магния составляет от 1:10 до 10:1, предпочтительно от

5:1 до 1:5, более предпочтительно от 2:1 до 1:2, особенно предпочтительно от 1,5:1 до 1:1,5; отличающейся тем, что в твердой форме смесь обладает растворимостью в воде при 20°C, составляющей не более 5 г/л, предпочтительно не более 3 г/л.

5

13. Способ получения смеси, содержащей гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, включающий введение доломита в реакцию с фосфоновой кислотой или с дигидрофосфонатом, предпочтительно с фосфоновой кислотой.

10

14. Способ по п. 13, в котором доломит выбран из группы, включающей доломит в прямом смысле этого термина, доломит, находящийся в частично прокаленной форме, доломит, находящийся в полностью прокаленной форме, и их смеси.

15

15. Способ по любому из п.п. 13 и 14, в котором доломит и фосфоновую кислоту используют при молярном соотношении, составляющем от 1:1 до 1:4, предпочтительно 1:1,2 до 1:4, особенно предпочтительно от 1:2 до 1:3, и доломит и дигидрофосфонат используют при молярном соотношении, составляющем от 1:2 до 1:8, предпочтительно от 1:3 до 1:6, особенно предпочтительно от 1:4 до 1:6.

20

16. Способ по любому из п.п. 13-15, в котором доломит и фосфоновую кислоту или дигидрофосфонат, или их смесь вводят в реакцию друг с другом

25 путем (1.1) получения водной дисперсии доломита и (2.1) добавления к ней фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси, где фосфоновую кислоту или дигидрофосфонат, или их смесь добавляют в чистом виде или в виде водного раствора;

25

или путем (1.2) получения водного раствора фосфоновой кислоты или

30 дигидрофосфоната, или их смеси и (2.2) добавления к нему доломита в чистом виде или в виде водной дисперсии,

30

или путем (1.3) получения водной среды и последующего (2.3) одновременного добавления фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси и

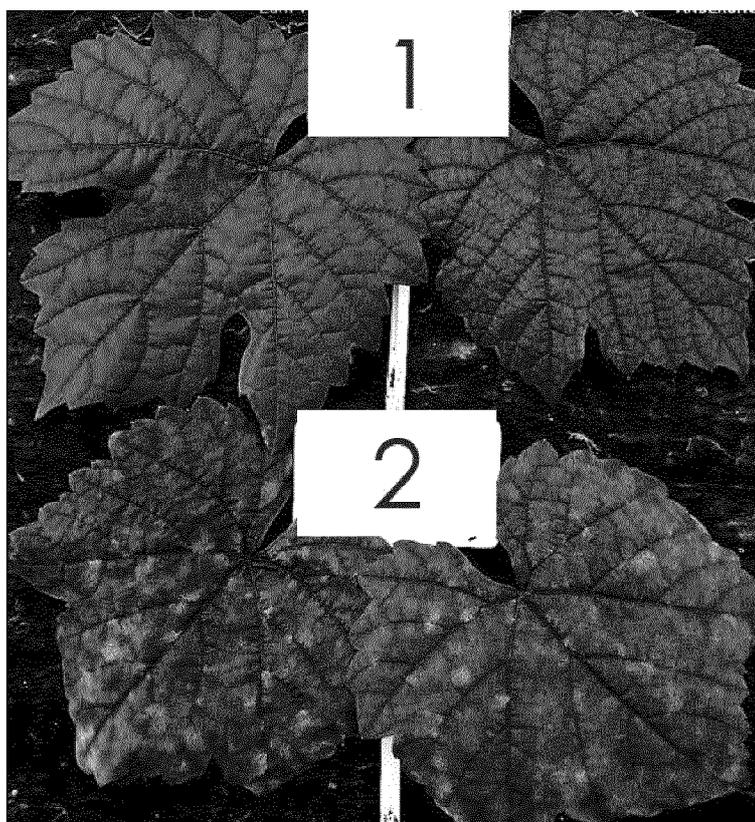
доломита, где фосфовую кислоту или дигидрофосфонат, или их смесь и/или доломит добавляют в чистом виде или в виде водного раствора или водной дисперсии;

и где предпочтительно, если доломит и фосфовую кислоту или

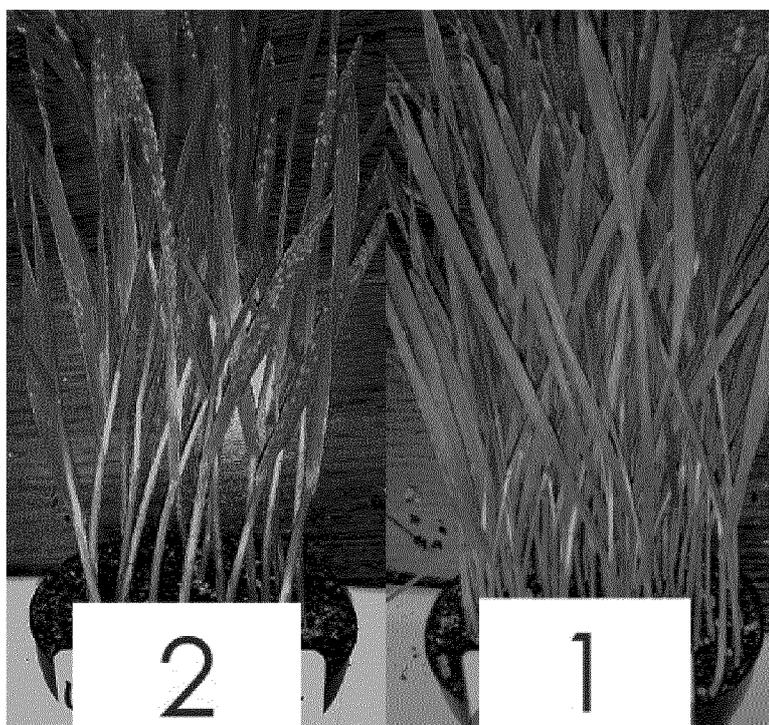
- 5 дигидрофосфонат, или их смесь вводят в реакцию друг с другом путем (1.2) получения водного раствора фосфоновой кислоты или дигидрофосфоната, или их смеси и (2.2) добавления к нему доломита в чистом виде или в виде водной дисперсии.

- 10 17. Смесь, содержащая гидрофосфонат кальция и гидрофосфонат магния, получаемая способом по любому из п.п. 13-16.

Ф И Г . 1



Ф И Г . 2



Ф И Г . 3

