(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202091423 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.10.14

(22) Дата подачи заявки
2018.12.15

(51) Int. Cl. ***A01N 43/653*** (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

(54) СОКРИСТАЛЛЫ БОСКАЛИДА И ТРИАЗОЛОВ

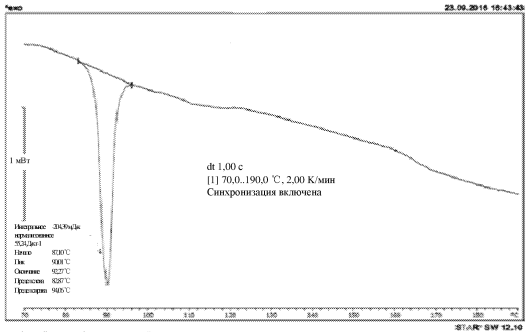
(31) **201731045819**
(32) **2017.12.20**
(33) **IN**
(86) **PCT/IB2018/060147**
(87) **WO 2019/123186 2019.06.27**

(71) Заявитель:
ЮПЛ ЛТД (IN)

(72) Изобретатель:
Пател Ракеш Бхулабхаи, Бхоге Сатиш Еканатх (IN), Шрофф Джайдев Раджникант, Шрофф Викрам Раджникант (AE)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к сокристаллам фунгицида на основе боскалида и триазола, причем указанный триазольный фунгицид выбран из группы, включающей тебуконазол, гексаконазол и ципроконазол. Также раскрыты способ получения сокристаллов фунгицида на основе боскалида и триазола, включающий обработку фунгицида на основе боскалида и триазола путем кристаллизации раствора или сухого измельчения при капельном введении растворителя; агрохимическая композиция, содержащая фунгицид на основе сокристаллов боскалида и триазола, и способ борьбы с грибковыми заболеваниями или их уничтожения, включающий проведение реакции возбудителей грибковых заболеваний или их очага с фунгицидно эффективным количеством фунгицида на основе сокристаллов боскалида и триазола.



202091423 A1

202091423 A1

СОКРИСТАЛЛЫ БОСКАЛИДА И ТРИАЗОЛОВ

Область техники:

Настоящее изобретение относится к сокристаллам боскалида с триазолами, способу их получения, композициям, содержащим сокристаллы, и к способу борьбы с грибковыми заболеваниями с использованием указанных композиций.

Уровень техники:

Триазольные фунгициды представляют собой ингибиторы деметилирования стеролов. Эти соединения являются высокоэффективными фунгицидами широкого спектра действия. Триазолы представляют собой системные фунгициды с защитным, лечебным и уничтожающим действием. Эти фунгициды используются на различных типах растений, включая полевые культуры, фруктовые деревья, ягодные кустарники, овощи и травяной покров. Эти фунгициды весьма эффективны против различных грибковых заболеваний. Благодаря широкому применению и эффективной борьбе с различными грибковыми заболеваниями, эти соединения являются предпочтительными в сельскохозяйственной промышленности.

Однако большая часть жидких составов триазольных фунгицидов проявляет тенденцию к росту кристаллов во время хранения и обработки. Вследствие колебаний температуры более мелкие кристаллы триазолов имеют тенденцию к образованию более крупных кристаллов, то есть более мелкие кристаллы растворяются и перекристаллизовываются в более крупные кристаллы. Образование крупных частиц термодинамически выгодно, так как они энергетически более устойчивы, чем мелкие. Следовательно, существует проблема достижения желаемой стабильности при хранении в составах триазола из-за такого увеличения размера частиц. Кроме того, указанные крупные кристаллы блокируют распылительные насадки во время внесения препарата.

Для предотвращения образования кристаллов использовали различные способы, например использование растворителей, поверхностно-активных веществ или ингибиторов роста кристаллов.

Однако проблема образования кристаллов все еще требует решения.

В документе WO2007028387 раскрыты концентрированные жидкие составы, содержащие триазольные фунгициды. Для решения проблемы кристаллизации в жидких составах триазольных фунгицидов растворители выбирают среди сложных эфиров растительных масел, смешивающихся с водой полярных апротонных сорастворителей, несмешивающихся с водой сорастворителей и поверхностно-активных веществ.

В документе US2002040044 раскрыто применение тритирилфенолэтоксилата или его сульфата или фосфата в сочетании с гомополимером винилпирролидона, или блок-сополимером винилпирролидона/стирола, или гидрофильным блок-сополимером этиленоксида-пропиленоксида, или с их смесью для предотвращения роста кристаллов триазольного фунгицида при хранении концентратов суспензии.

Однако все ингибиторы кристаллизации и поверхностно-активные вещества, упоминаемые в предшествующем уровне техники, являются дорогими и экологически неблагоприятными.

В последние годы совместная кристаллизация представляет собой широко используемый способ повышения стабильности пестицидных составов. Сокристаллы определяют как «твердые вещества, которые представляют собой кристаллические материалы, состоящие из двух или более молекул в одной кристаллической решетке». Сокристаллы могут быть получены из двух или более разных активных ингредиентов или из одного или более активных веществ с другими коформерами. Эти соединения могут быть образованы межмолекулярными силами, такими как водородная связь, р-стэкинг и ван-дер-ваальсовы силы. Сокристаллы могут изменять или улучшать некоторые важные физико-химические характеристики веществ, такие как растворимость, биодоступность, стабильность, гигроскопичность, морфология, фильтрация и текучесть. Эти свойства оказывают значительное влияние на состав пестицидов.

Боскалид представляет собой фунгицид-ингибитор сукцинатдегидрогеназы. Это лиственный фунгицид с трансламинарным и акропетальным движением внутри листа растения, обеспечивающий профилактическое и, в некоторых случаях, лечебное действие. Боскалид ингибирует прорастание спор, удлинение зародышевой трубки, а

также эффективен на всех других стадиях развития возбудителей грибковых заболеваний.

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что сокристаллы боскалида и триазолов не проявляют тенденции к образованию кристаллов в составе в условиях хранения.

Цели изобретения

Целью настоящего изобретения является получение сокристаллов боскалида с триазолом.

Целью настоящего изобретения является создание составов, содержащих сокристаллы боскалида и триазола.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении обеспечена сокристаллы боскалида и триазола.

Кроме того, оно относится к способу получения сокристаллов боскалида и триазола.

Настоящее изобретение также относится к агрохимическим композициям, содержащим сокристаллы боскалида и триазола.

В другом аспекте обеспечен способ использования сокристаллов боскалида и триазола для эффективной борьбы с грибковыми заболеваниями.

Подробное описание сущности изобретения

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что боскалид образует сокристаллы с триазолами.

В контексте настоящего изобретения сокристаллы определяют как «твердые вещества, которые представляют собой кристаллические материалы, состоящие из двух или более молекул в одной кристаллической решетке».

В настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и триазола.

Кроме того, предложен способ получения сокристаллов боскалида и триазолов.

В одном аспекте в настоящем изобретении обеспечены агрохимические композиции, содержащие сокристаллы боскалида и триазолов.

В одном варианте осуществления триазольный фунгицид выбран из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, гексаконазола, мефентрифлюконазола, протиоконазола, тебуконазола, тетраконазола и тритиконазола.

Таким образом, в одном аспекте в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и триазола, выбранного из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, гексаконазола, мефентрифлюконазола, протиоконазола, тебуконазола, тетраконазола и тритиконазола.

В другом аспекте в настоящем изобретении обеспечен способ получения сокристаллов боскалида и триазола, выбранного из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, гексаконазола, мефентрифлюконазола, протиоконазола, тебуконазола, тетраконазола и тритиконазола.

В другом аспекте в настоящем изобретении обеспечены агрохимические композиции, содержащие сокристаллы боскалида и триазола, выбранного из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, гексаконазола, мефентрифлюконазола, протиоконазола, тебуконазола, тетраконазола и тритиконазола.

В другом аспекте в настоящем изобретении обеспечен способ использования сокристаллов боскалида и триазола для эффективной борьбы с грибковыми заболеваниями, причем триазол выбран из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, гексаконазола, мефентрифлюконазола, протиоконазола, тебуконазола, тетраконазола и тритиконазола.

В одном варианте осуществления предпочтительным триазольным фунгицидом является тебуконазол.

Таким образом, в одном из вариантов осуществления в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и тебуконазола.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и тебуконазола, отличающиеся тем, что сокристаллы имеют температуру

плавления примерно между 90-97 ℃ при измерении в дифференциальном сканирующем калориметре.

В одном варианте осуществления молярное отношение боскалида и тебуконазола может колебаться в пределах примерно от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 1:3 до 3:1, особенно предпочтительно 1:1.

В одном варианте осуществления молярное отношение сокристаллов боскалида и тебуконазола составляет 1:1.

В одном из вариантов осуществления в настоящем изобретении обеспечен способ получения сокристаллов боскалида и тебуконазола.

В другом аспекте в настоящем изобретении обеспечена агрохимическая композиция, содержащая сокристаллы боскалида и тебуконазола.

В другом варианте осуществления обеспечен способ использования сокристаллов боскалида и триазола для эффективной борьбы с грибковыми заболеваниями.

В одном из вариантов осуществления в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и гексаконазола.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и гексаконазола, отличающиеся тем, что сокристаллы имеют температуру плавления примерно между 101-105 ℃ при измерении в дифференциальном сканирующем калориметре.

В одном варианте осуществления молярное отношение боскалида и гексаконазола может колебаться в пределах примерно от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 1:3 до 3:1, особенно предпочтительно 1:1.

В предпочтительном варианте осуществления сокристаллические структуры, описанные в настоящем документе, содержат боскалид и гексаконазол в молярном отношении примерно 1:1.

В одном из вариантов осуществления в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и ципроконазола.

В одном варианте осуществления в настоящем изобретении обеспечены сокристаллы боскалида и ципроконазола, отличающиеся тем, что сокристаллы имеют температуру плавления примерно между 97-101 ℃ при измерении в дифференциальном сканирующем калориметре.

В одном варианте осуществления молярное отношение боскалида и ципроконазола может колебаться в пределах примерно от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 1:3 до 3:1, особенно предпочтительно 1:1.

В предпочтительном варианте осуществления сокристаллические структуры, описанные в настоящем документе, содержат боскалид и ципроконазол в молярном отношении примерно 1:1.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения сокристаллы боскалида и триазола могут быть получены любым обычным способом, известным специалисту в данной области, который используется для получения таких сокристаллов.

Сокристаллы боскалида и триазола могут быть получены путем кристаллизации раствора, сухого измельчения и измельчения при капельном введении растворителя.

В одном из вариантов осуществления в настоящем изобретении обеспечен способ получения сокристаллов боскалида и триазола, включающий в себя.

a) получение концентрированного раствора боскалида и триазола в одном или более растворителей;

b) истирание в порошок или осаждение с помощью антирастворителя с получением сокристаллов.

В другом варианте осуществления в настоящем изобретении обеспечен способ получения сокристаллов боскалида и триазола, включающий в себя.

a) получение концентрированного раствора боскалида и триазола в одном или более растворителей;

b) необязательно испарение растворителя;

c) истирание в порошок или осаждение с помощью антирастворителя с получением сокристаллов.

Согласно одному варианту осуществления растворитель может быть выбран из алифатических спиртов, кетонов, сложных эфиров, простых эфиров, полярных протонных растворителей, полярных апротонных растворителей, галогенированных растворителей, алифатических углеводородов и ароматических углеводородов.

В соответствии с одним вариантом осуществления растворитель может быть выбран из метанола, этанола, изопропилового спирта, ацетона, дихлорметана, дихлорэтана, дихлорпропана, трихлорэтана, хлороформа и этилацетата.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения антирастворитель может представлять собой алифатический или ароматический углеводород.

В одном варианте осуществления на стадии (b) растворитель частично выпаривают.

В одном варианте осуществления на стадии (b) растворитель полностью выпаривают.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения антирастворитель выбран из n-гексана, n-гептана, диэтилового эфира, петролейного эфира, 1,4-диоксана, циклогексанона, толуола или ксилола.

В другом варианте осуществления способ получения сокристаллов боскалида и триазола включает в себя:

a) растворение боскалида и триазола в подходящем растворителе;

b) изменение температуры для получения сокристаллов.

Согласно одному варианту осуществления растворитель может быть выбран из алифатических спиртов, кетонов, сложных эфиров, простых эфиров, полярных протонных растворителей, полярных апротонных растворителей, галогенированных растворителей, алифатических углеводородов и ароматических углеводородов.

В соответствии с одним вариантом осуществления растворитель может быть выбран из метанола, этанола, изопропилового спирта, ацетона, дихлорметана, дихлорэтана, дихлорпропана, трихлорэтана, хлороформа и этилацетата.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения растворитель выбран из дихлорметана или дихлорэтана.

В другом аспекте настоящего изобретения сокристаллы боскалида и триазола могут быть получены путем совместного измельчения боскалида и триазола. Способ включает в себя:

a) смешивание боскалида и триазола;

b) необязательно добавление растворителя к смеси, и

c) измельчение или дробление, или размалывание смеси для получения сокристаллов.

Согласно одному варианту осуществления растворитель может быть выбран из алифатических спиртов, кетонов, сложных эфиров, простых эфиров, полярных протонных растворителей, полярных апротонных растворителей, галогенированных растворителей, алифатических углеводородов и ароматических углеводородов.

В соответствии с одним вариантом осуществления растворитель может быть выбран из метанола, этанола, изопропилового спирта, ацетона, дихлорметана, дихлорэтана, дихлорпропана, трихлорэтана, хлороформа и этилацетата.

В одном аспекте в настоящем изобретении обеспечена агрохимическая композиция, содержащая сокристаллы боскалида и триазола.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения обеспечена агрохимическая композиция, содержащая сокристаллы боскалида и триазола вместе с другими агрономически приемлемыми наполнителями.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения процесс добавления ингредиентов и/или других пестицидов может быть выполнен в любом порядке.

Агрохимические композиции, содержащие сокристаллы боскалида и триазола, могут представлять собой диспергируемые гранулы, смачивающиеся порошки, растворимые порошки, сухие текучие вещества, эмульсию, дисперсию, концентрат суспензии, инкапсулированные в полимерные материалы, масляные дисперсии, эмульгируемый концентрат, растворимый жидкий концентрат, микроэмульсии, текучий концентрат или

суспоэмульсию. Эти составы получают известным способом, например, путем смешивания сокристаллов боскалида и триазола со вспомогательными веществами, подходящими для состава этих активных ингредиентов, таких как растворители/носители, необязательно с адъювантами, такими как поверхностно-активные вещества, эмульгаторы, диспергирующие агенты, противопопенообразователи, антифризы, красители, смачивающие агенты, антиадгезивы, биоциды, модификаторы вязкости и связующие агенты. Состав композиции указанных адъювантов не является, в частности, ограничивающим, и может быть получен квалифицированным специалистом в данной области техники в соответствии с обычными протоколами.

В варианте осуществления настоящего изобретения поверхностно-активные вещества, которые могут быть дополнительно добавлены к композициям, выбраны из неионных и/или анионных поверхностно-активных веществ.

Примеры неионогенных поверхностно-активных веществ включают алкоксилаты алкилфенолов, алкоксилаты спиртов, алкоксилаты жирных аминов, сложные эфиры полиоксиэтиленглицерина и жирных кислот, алкоксилаты касторового масла, алкоксилаты жирных кислот, алкоксилаты жирных амидов, жирные полидиэтаноламиды, этоксилаты ланолина, сложные полигликолевые эфиры жирных кислот, изотридециловый спирт, жирные амиды, метилцеллюлоза, сложные эфиры жирных кислот, алкилполигликозиды, сложные эфиры глицерина и жирных кислот, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, блок-сополимеры полиэтиленгликоля/полипропиленгликоля, алкиловые эфиры полиэтиленгликоля, алкиловые эфиры полипропиленгликоля, блок-сополимеры полиэтиленгликолевого/полипропиленгликолевого эфира (блок-сополимеры полиэтиленоксида и полипропиленоксида) и их смеси. Предпочтительные неионные поверхностно-активные вещества представляют собой этоксилаты жирных спиртов, алкилполигликозиды, сложные эфиры глицерина и жирных кислот, алкоксилаты касторового масла, алкоксилаты жирных кислот, алкоксилаты жирных амидов, этоксилаты ланолина, сложные полигликолевые эфиры жирных кислот и блок-сополимеры этиленоксида/пропиленоксида, и их смеси.

Примеры анионных поверхностно-активных веществ включают алкиларилсульфонаты, фенилсульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, арилалкилсульфонаты,

алкилэфирсульфаты, алкиларилэфирсульфаты, алкилполигликольэфирфосфаты, полиарилфенилэфирфосфаты, алкилсульфосукцинаты, олефинсульфонаты, парафинсульфонаты, нефтяные сульфонаты, тауриды, саркозиды, соли жирных кислот, алкилнафталинсульфокислоты, нафталинсульфокислоты и лигносульфокислоты, конденсаты сульфированных нафталинов с формальдегидом или с формальдегидом и фенолом и, при необходимости, мочевина, а также конденсаты фенолсульфокислоты, формальдегида и мочевины, сульфитные щелоки лигносульфитов и лигносульфонаты, алкилфосфаты, алкиларилфосфаты, например тритирилфосфаты, а также поликарбоксилаты, такие как, например, полиакрилаты, сополимеры малеинового ангидрида/олефина, включая соли щелочных металлов, щелочноземельных металлов, аммония и амина указанных выше веществ, и их смеси. Предпочтительными анионными поверхностно-активными веществами являются те, которые содержат по меньшей мере одну сульфонатную группу, и, в частности, их щелочные металлы и их соли аммония, и их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения растворители, подходящие для использования в композициях согласно настоящему изобретению, включают воду, ароматические растворители (например, продукты Solvesso, ксилол, смесь ксилола), спирты (например, метанол, бутанол, пентанол, бензиловый спирт), кетоны (например, циклогексанон, гамма-бутиролактон), пирролидоны (NMP, NOP), кетоновые растворители, гликоли, ацетаты (диацетат гликоля), карбонаты, такие как пропиленкарбонаты, диметиламиды жирных кислот (например, N, N диметилоктанамид, N, N-диметилдеканамид, Hallcomid, Rhodiasolv Adma 10, жирные кислоты, сложные эфиры жирных кислот и сложные эфиры аминокарбоновых кислот (Polarclean). В принципе, также могут быть использованы смеси растворителей.

В одном варианте осуществления композиции согласно настоящему изобретению содержат ингибитор кристаллизации, который обычно используют для этой цели в агрохимических композициях.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиции содержат модификатор реологических свойств (или добавку, модифицирующую вязкость, или структурирующий агент). Подходящими соединениями являются все те соединения, которые обычно используют для этой цели в агрохимических композициях. Примеры

включают бентониты, аттапульгиты, полисахариды, такие как ксантановая камедь и камедь Кельзан.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения композиции содержат антифризы. Подходящими антифризами являются жидкие полиолы, например, этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин.

Обычные поверхностно-активные вещества, имеющиеся в составах агрохимически активных ингредиентов, пригодны для использования в качестве эмульгаторов. Примерами являются этоксилированные нонилфенолы, простые полиэтиленгликолевые эфиры линейных спиртов, продукты переработки алкилфенолов с этиленоксидом и/или пропиленоксидом, блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида, полиэтиленгликоли и полипропиленгликоли (Emulsogen PC), кроме того, эфиры жирных кислот, алкилсульфонаты, алкилсульфаты, арилсульфаты, этоксилированные арилалкилфенолы, такие как тритирилфенолэтоксилат, а также этоксилированные и пропоксилированные арилалкилфенолы, а также сульфатированные или фосфатированные арилалкилфенолэтоксилаты или этокси- и пропоксилаты.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения композиции содержат диспергирующие агенты. Для этого подходят все вещества, обычно используемые в качестве диспергирующих агентов в средствах защиты растений. Предпочтительные диспергирующие вещества имеют анионную или неионную природу и выбраны, например, из блок-сополимеров полиэтиленгликоля/полипропиленгликоля, алкилэфиров полиэтиленгликоля, алкиловых эфиров полипропиленгликоля, блок-сополимеров эфира полиэтиленгликоля/полипропиленгликоля, алкиларилфосфатов, например тритирилфосфатов, лигносульфоновых кислот, конденсатов сульфированных нафталинов с формальдегидом или с формальдегидом и фенолом и, при необходимости, мочевиной, а также конденсаты фенолсульфоновой кислоты, формальдегида и мочевины, сульфитные щелоки лигносульфита и лигносульфонаты, поликарбоксилаты, такие как, например, полиакрилаты, сополимеры малеинового ангидрида/олефина, включая соли щелочных металлов, щелочноземельных металлов, аммония и амина вышеупомянутых веществ.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения композиции содержат смачивающие вещества. Предпочтительные смачивающие вещества имеют анионную

или неионную природу и выбраны, например, из нафталинсульфокислот, включая их соли щелочных металлов, щелочноземельных металлов, аммония и амина, этоксилаты жирных спиртов, алкилполигликозиды, сложные эфиры глицерина и жирных кислот, алкоксилаты касторового масла, алкоксилаты жирных кислот, алкоксилаты жирных амидов, жирные полидиэтаноламиды, этоксилаты ланолина и сложные полигликолевые эфиры жирных кислот.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиции содержат увлажнитель, выбранный из полиолов, таких как сахароза, глицерин или глицерол, триэтиленгликоль, трипропиленгликоль и пропиленгликоль.

В одном варианте осуществления обеспечен способ получения композиций, содержащих сокристаллы боскалида и триазола и агрономически приемлемые наполнители. Способ получения таких композиций не является, в частности, ограничивающим.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композицию сокристаллов боскалида и триазола получают способом, включающим:

a) смешивание боскалида и триазола по меньшей мере с одним агрономически приемлемым наполнителем;

b) необязательно добавление одного или более других пестицидов;

c) необязательно измельчение и превращение в порошок, и

d) гранулирование указанной смеси для получения гранулированной композиции.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения агрохимическая композиция содержит примерно от 0,1 % до 100 % по массе сокристаллов боскалида и триазола.

Стадия гранулирования смеси не является, в частности, ограничивающей. Подходящими способами гранулирования являются все обычные процессы, описанные в технологии гранулирования, например распылительная сушка, гранулирование в псевдоожиженном слое, агломерация, гранулирование в тарельчатом грануляторе и, в частности, экструзионное гранулирование.

Сокристаллы боскалида и триазола могут быть объединены с одним или более других пестицидов для образования агрохимических композиций.

В одном варианте осуществления композиция включает введение сокристаллов боскалида и триазола вместе с одним или более других пестицидов.

В одном варианте осуществления один или более пестицидов могут быть выбраны из:

a) гербицидов, выбранных из изоксазолидинонового гербицида, мочевинного гербицида, триазинового гербицида, гидроксибензонитрильного гербицида, тиокарбаматного гербицида, пиридазинового гербицида, хлорацетанилидных гербицидов; бензотиазольных гербицидов; карбанилатных гербицидов, гербицидов на основе оксима циклогексена; гербицидов на основе пиколиновой кислоты; пиридиновых гербицидов; гербицидов на основе хинолинкарбоновых кислот; хлортриазиновых гербицидов, арилоксифеноксипропионовых гербицидов, оксадиазолоновых гербицидов; фенилмочевинных гербицидов, сульфонанилидных гербицидов; триазолопиримидиновых гербицидов, амидных гербицидов, пиридазиновых гербицидов, динитроанилиновых гербицидов или их комбинаций;

b) фунгицидов, выбранных из амидных фунгицидов, фунгицидов на основе ациламинокислоты, анилидных фунгицидов, бензамидных фунгицидов, сульфонамидных фунгицидов, стробилуриновых фунгицидов, ароматических фунгицидов, бензимидазольных фунгицидов, карбаматных фунгицидов, карбанилатных фунгицидов, коназольных фунгицидов (имидиазол-триазольных), фунгицидов, содержащих медь, дитиокарбаматных фунгицидов, имидазольных фунгицидов, фосфорорганических фунгицидов, оксазольных фунгицидов, пиразольных фунгицидов, пиридиновых фунгицидов или их комбинаций, и

c) инсектицидов, выбранных из мышьяковистых инсектицидов, ботанических инсектицидов, карбаматных инсектицидов, бензофуранил метилкарбаматных инсектицидов, диметилкарбаматных инсектицидов, инсектицидов, динитрофенольных инсектицидов, фтористых инсектицидов, формамидиновых инсектицидов, фумигантных инсектицидов, неорганических инсектицидов, регуляторов роста насекомых, ингибиторов синтеза бензоилфенилмочевины и хитина, инсектицидов на основе макроциклического лактона, неоникотиноидных инсектицидов, нереистоксин аналоговых инсектицидов, хлорорганических инсектицидов, фосфорорганические

инсектициды, тиофосфаторганических инсектицидов, гетероциклических тиофосфаторганических инсектицидов, фенил тиофосфаторганических инсектицидов, фосфонатных инсектицидов, фосфоротиоатных инсектицидов, фосфорамидатных инсектицидов, фосфорамидотиоатных инсектицидов, фосфородиамидных инсектицидов, оксадиазиновых инсектицидов, *оксадиазолоновых* инсектицидов, фталимидных инсектицидов, физических инсектицидов, пиразольных инсектицидов, пиретроидных инсектицидов, пиретроидных эфирных инсектицидов, пиримидинаминовых инсектицидов, пирролиновых инсектицидов, четвертичных аммониевых инсектицидов, сульфоксиминовых инсектицидов, инсектицидов на основе тетроновой кислоты, тиазольных инсектицидов, тиазолидиновых инсектицидов и тиомочевинных инсектицидов.

Сокристаллы боскалида и триазола согласно настоящему изобретению подходят для борьбы с грибковыми заболеваниями или их уничтожения. Соответственно, обеспечен способ борьбы с грибковыми заболеваниями или их уничтожения, включающий проведение реакции возбудителей грибковых заболеваний или их очага с фунгицидно эффективным количеством сокристаллов боскалида и триазола.

В одном варианте осуществления агрохимические композиции согласно настоящему изобретению могут быть использованы для борьбы с различными видами грибков, например, Cochliobolus sativus, Erysiphe graminis, Leptosphaeria nodorum, Puccinia spp., Pyrenophora spp., Rhynchosporium secalis, Septoria spp, Rhizoctonia solani, Helminthosporium oryzae, Hemileia vastatrix, Cercospora spp., Monilinia spp., Podosphaera spp., Sphaerotheca spp., Tranzschelia spp., Alternaria spp., Aphanomyces spp., Ascochyta spp., Bipolaris и Drechslera spp., Blumeria graminis spp., Botrytis cinerea, Botryodiplodia spp., Bremia lactucae, Corynespora spp., Colletotricum spp., Curvularia spp., Diplodia spp., Exserohilum spp., Fusarium spp., Verticillium spp., Gaeumanomyces Gibberella spp., Macrophomina spp., Michrodochium spp, Mycosphaerella spp., Phaeoisaripsis spp., Phakopsara spp., Phoma spp., Phytophthora spp., Plasmopara viticola, Penecilium spp., Pseudocercosporella herpotrichoides spp., Pseudoperonospora spp., Pyricularia oryzae, Corticium sasakii, Sarocladium oryzae, S. attenuatum, Entyloma oryzae, Pyriculana grisea, Pythium spp., Thievaliopsis spp., Tilletia spp., Ustilago spp., Venturia spp.

Агрохимические композиции согласно настоящему изобретению пригодны для борьбы с таким заболеванием на ряде культур и материале для их размножения, включая, но не

ограничиваясь этим, следующие целевые культуры: злаки (пшеница, ячмень, рожь, овес, кукуруза (включая кормовую кукурузу, лопающуюся кукурузу и сахарную кукурузу), рис, сорго и родственные культуры); свекла (сахарная свекла и кормовая свекла); бобовые растения (бобы, чечевица, горох, соя); масличные растения (рапс, горчица, подсолнечник); огуречные растения (кабачки, огурцы, дыни); волокнистые растения (хлопок, лен, конопля, джут); овощи (шпинат, салат, спаржа, капуста, морковь, баклажаны, лук, перец, помидоры, картофель, паприка, бамия); плантационные культуры (бананы, фруктовые деревья, каучуковые деревья, питомники деревьев), декоративные растения (цветы, кустарники, широколиственные деревья и вечнозеленые растения, такие как хвойные деревья); а также другие растения, такие как виноградные лозы, ягодные кустарники (такие как голубика), малина, клюква, мята перечная, ревень, мята, сахарный тростник и газонные травы, включая, помимо прочего, хладостойкие газонные травы (например, мятлики (Poa) L.), такие как мятлик луговой (Poa pratensis L.), мятлик обыкновенный (Poa trivialis L.), мятлик сплюснутый (Poa compressa L.) и мятлик однолетний (Poa annua L.), полевицы (Agrostis L.), такие как полевица побегоносная (Agrostis palustris Huds.), полевица тонкая (Agrostis tenius Sibth.), полевица собачья (Agrostis canina L.) и полевица белая (Agrostis alba L.); Schreb.), овсяницы (Festuca L.), такие как овсяница тростниковая (Festuca arundinacea Schreb.), овсяница луговая (Festuca elatior L.) и мелкие овсяницы, такие как ползучая красная овсяница (Festuca rubra L.), овсяница красная (Festuca rubra var. commutata Gaud.), овсяница овечья (Festuca ovina L.) и овсяница жестковатая (Festuca longifolia); и райграсы (Lolium L.), такие как райграс многолетний (Lolium perenne L.) и райграс однолетний (итальянский) (Lolium multiflorum Lam.)) и теплолюбивые газонные травы (например, свинорой (Cynodon L. C. Rich), включая гибридный и обычный свинорой; Цойсия японская (Zoysia Willd.), августинова трава (Stenotaphrum secundatum (Walt.) Kuntze); и эремохлоя змеехвостая (Eremochloa ophiuroides (Munro.) Hack.).

Способы применения настоящего изобретения могут представлять собой либо предварительное смешивание, либо смешивание в резервуаре активных ингредиентов с вспомогательными веществами, подходящими для состава, или, возможно, последовательное применение одного за другим.

Настоящее изобретение теперь будет описано с помощью следующих не имеющих ограничительного характера примеров и фигур.

Теперь изобретение будет описано со ссылкой на следующие конкретные примеры. Следует заметить, что примеры, приведенные ниже, иллюстрируют, а не ограничивают изобретение, и что специалисты в данной области техники смогут разработать множество альтернативных вариантов осуществления, не отступая от объема настоящего изобретения.

Пример 1: Получение сокристаллов боскалида и тебуконазола согласно настоящему изобретению путем кристаллизации и осаждения посредством антирастворителя:

300,0 г боскалида и 270,0 г тебуконазола загружали в стеклянный реактор. К этой смеси добавляли 2992 г дихлорэтана. Суспензию нагревали до 40-45 ℃ в течение 10-12 часов. Растворитель выпаривали при пониженном давлении при 40-45 ℃. Гексан (400,0 г) добавляли к восстановленной массе, и смесь перемешивали в течение 30 мин при 30-35 ℃ для осаждения продукта. Осажденный продукт отфильтровывали и сушили с получением 566 г белого твердого вещества. Температура плавления твердого вещества, записанная с помощью DSC (Differential Scanning Calorimeter, дифференциальный сканирующий калориметр), демонстрирует эндотермический пик при 90,01 ℃.

Это соединение анализировали с помощью HPLC (high-pressure liquid chromatography, высокоэффективная жидкостная хроматография) для определения молярного отношения боскалида и тебуконазола в сокристалле (фиг. 5).

Найдено, что молярное отношение боскалида и тебуконазола в сокристалле составляет 50,58:48,92.

Пример 2: Получение сокристаллов боскалида и гексаконазола согласно настоящему изобретению путем кристаллизации и осаждения посредством антирастворителя:

20,0 г боскалида и 18,0 г гексаконазола загружали в стеклянный реактор. К этой смеси добавляли 200 г дихлорэтана. Суспензию нагревали до 40-45 ℃ в течение 10-12 часов. Растворитель выпаривали при пониженном давлении при 40-45 ℃. Гексан (100,0 г) добавляли к восстановленной массе, и смесь перемешивали в течение 30 мин при 30-35 ℃ для осаждения продукта. Осажденный продукт отфильтровывали и сушили с получением 37,2 г белого твердого вещества. Температура плавления твердого

вещества, записанная с помощью DSC, демонстрирует эндотермический пик при 103,4 ℃.

Пример 3: Получение сокристаллов боскалида и ципроконазола согласно настоящему изобретению путем кристаллизации и осаждения посредством антирастворителя:

20,0 г боскалида и 17,0 г ципроконазола загружали в стеклянный реактор. К этой смеси добавляли 200,0 г дихлорэтана. Суспензию нагревали до 40-45 ℃ в течение 10-12 часов. Растворитель выпаривали при пониженном давлении при 40-45 ℃. Гексан (100,0 г) добавляли к восстановленной массе, и смесь перемешивали в течение 30 мин при 30-35 ℃ для осаждения продукта. Осажденный продукт отфильтровывали и сушили с получением 36,1 г белого твердого вещества. Температура плавления твердого вещества, записанная с помощью DSC, демонстрирует эндотермический пик при 99,03 ℃.

Пример 4: Получение сокристаллов боскалида и тебуконазола согласно настоящему изобретению путем кристаллизации из дихлорэтана и испарения растворителя:

300,0 г боскалида и 270,0 г тебуконазола загружали в стеклянный реактор. К этой смеси добавляли 2992 г дихлорэтана, суспензию нагревали до 40-45 ℃ в течение 10-12 часов. Растворитель выпаривали при пониженном давлении при 40-45 ℃ с получением 564,4 г белого твердого вещества. Температура плавления твердого вещества, записанная с помощью DSC, демонстрирует эндотермический пик при 90,6 ℃.

Пример 5: Получение сокристалла боскалида и тебуконазола согласно настоящему изобретению путем тщательного измельчения.

300,0 г боскалида и 270,0 г тебуконазола загружали в электрическую дробилку. Смесь измельчали в течение 5 минут при комнатной температуре с получением 567,5 г белого твердого вещества. Температура плавления твердого вещества, записанная с помощью DSC, демонстрирует эндотермический пик при 96,75 ℃.

Пример 6: Получение сокристалла боскалида и тебуконазола согласно настоящему изобретению путем измельчения при капельном введении растворителя.

Взвешивали 1,11 г боскалида и 1,0 г тебуконазола и переносили в ступку. Твердые вещества смачивали 100 мкл метанола и вручную измельчали пестиком до тех пор, пока не получили сухую твердую кристаллическую массу. Температура плавления твердого вещества, записанная с помощью DSC, демонстрирует эндотермический пик при 95,72 ℃.

Пример 7: Получение сокристалла боскалида и тебуконазола согласно настоящему изобретению в составе композиции.

Боскалид, тебуконазол, лигносульфонат натрия и каолин взвешивали и смешивали вручную. Эту смесь измельчали струей воздуха до желаемого размера частиц. Смесь замешивали до тестообразного состояния, добавляя деминерализованную воду. Тесто экструдировали через шнековый экструдер и сушили при 55 ℃ в сушилке с псевдоожиженным слоем до содержания влаги менее 1,5 %.

Таблица 1: Состав диспергируемых в воде гранул боскалида и тебуконазола.

№ п/п	**Материал**	**% (по массе/масса)**
1.	Боскалид	35,02
2.	Тебуконазол	31,73
3.	Лигносульфонат натрия	21,00
4.	Каолин, в достаточном количестве	13,25
	Всего	100,00

Термограмма дифференциального термического анализа состава показала эндотермический пик при 94,5 ℃.

Пример 8: Состав SC (standard conditions в нормальных условиях) сокристаллов боскалида и тебуконазола

Сокристаллы боскалида и тебуконазола, натриевую соль сульфонированного ароматического полимера, пропиленгликоль, силиконовый противовспениватель помещали в химический стакан и выдерживали в гомогенизаторе для образования

гомогенной суспензии. Эту суспензию подвергали струйному помолу в шаровой мельнице до желаемого размера частиц. В указанную влажную измельченную суспензию при гомогенизации добавляли ксантановую камедь. Суспензию перемешивали до образования гомогенного концентрата суспензии.

Таблица 2: Состав 44,08 % концентрата суспензии боскалида и тебуконазола.

№ п/п	**Материал**	**% (по массе/масса)**
1.	Сокристаллы боскалида и тебуконазола	44,08
2.	Сульфированный ароматический полимер, натриевая соль	7,00
3.	Пропиленгликоль	5,00
4.	Силиконовый противовспениватель	0,55-1,05
5.	Ксантановая камедь	0,2-0,4
6.	Деминерализованная вода, в достаточном количестве	42,47-43,17
	Всего	100,00

Пример 9: Состав SC тебуконазола (сравнительный пример)

Тебуконазол, натриевую соль сульфонированного ароматического полимера, пропиленгликоль, силиконовый противовспениватель помещали в химический стакан и выдерживали в гомогенизаторе для образования гомогенной суспензии. Эту суспензию подвергали струйному помолу в шаровой мельнице до желаемого размера частиц. В указанную влажную измельченную суспензию при гомогенизации добавляли ксантановую камедь. Суспензию перемешивали до образования гомогенного концентрата суспензии.

Таблица 3: 38,7 % состав SC для тебуконазола

№ п/п	**Материал**	**% (по массе/масса)**
1.	Тебуконазол	39,89
2.	Сульфированный ароматический полимер,	3,50

	натриевая соль	
3.	Пропиленгликоль	5,00
4.	Силиконовый противовспениватель	0,55-1,05
5.	Ксантановая камедь	0,2-0,4
6.	Деминерализованная вода, в достаточном количестве	50,16-50,86
	Всего	100,00

Пример 10: Исследование распределения частиц по размерам

Распределение частиц по размерам изучали для состава SC сокристалла боскалида и тебуконазола (пример 8) и состава SC тебуконазола (пример 9). Для измерения распределения частиц по размерам дисперсию боскалида и тебуконазола SC анализировали с помощью лазерного анализатора размера частиц (Malvern Mastersizer 2000SM) при 100-кратном разведении в воде, как указано в таблице 4. Образец выдерживали в течение 14 дней при повышенной температуре. По завершении 14 дней измеряли распределение частиц по размерам.

Аналогичным образом, для измерения распределения частиц по размерам анализировали дисперсию тебуконазола SC. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4: Исследование распределения частиц по размерам состава концентрата суспензии тебуконазола и состава SC боскалида тебуконазола.

Размер частиц в микронах				
Распределение частиц по размерам	При температуре окружающей среды в 0 день	При 54 °C на 14^{й} день	При температуре окружающей среды в 0 день	При 54 °C на 14^{й} день
	Боскалид и тебуконазол SC		Тебуконазол SC	
d_{50}	2,073	2,265	1,950	3,615
d_{90}	3,611	4,215	3,321	9,572

Дисперсия размеров частиц сокристаллов боскалида и тебуконазола была незначительно увеличена через 14 дней при повышенной температуре по сравнению с дисперсией тебуконазола.

Отсюда вытекает, что рост кристаллов в составе концентрата суспензии тебуконазола во время хранения контролируется сокристаллами боскалида и тебуконазола, как видно из результатов, описанных в таблице 4.

Описание прилагаемых графических материалов:

На фиг. 1 показана кривая DSC сокристалла боскалида и тебуконазола, полученного с использованием процесса, описанного в примере 1.

На фиг. 2 показана кривая DSC сокристалла боскалида и гексаконазола, полученного с использованием процесса, описанного в примере 2.

На фиг. 3 показана кривая DSC сокристалла боскалида и ципроконазола, полученного с использованием процесса, описанного в примере 3.

На фиг. 4 показана кривая DSC сокристалла боскалида и тебуконазола, полученного с использованием процесса, описанного в примере 7.

На фиг. 5 показана хроматограмма HPLC сокристалла боскалида и тебуконазола, полученного с использованием процесса, описанного в примере 1.

Хотя вышеприведенное письменное описание изобретения позволяет специалисту в данной области техники создавать и использовать то, что в настоящее время считается его лучшим вариантом, специалисты в данной области техники поймут и оценят существование изменений, комбинаций и эквивалентов конкретного варианта осуществления, способа и примеров, описанных в настоящем документе. Следовательно, изобретение не должно ограничиваться вышеописанным вариантом осуществления, способом и примерами, но должно быть ограничено всеми вариантами осуществления и способами в пределах объема и сущности изобретения.

Формула изобретения

1. Сокристаллы фунгицида на основе боскалида и триазола.

2. Сокристаллы по п. 1, отличающиеся тем, что указанный триазольный фунгицид выбран из группы, включающей тебуконазол, гексаконазол и ципроконазол.

3. Сокристаллы по п. 1, отличающиеся тем, что молярное отношение боскалида к триазолу фунгицида находится в диапазоне от 3:1 до 1:3.

4. Сокристаллы по п. 1, отличающиеся тем, что молярное отношение боскалида к триазолу фунгицида составляет 1:1.

5. Способ получения сокристаллов фунгицида на основе боскалида и триазола, включающий обработку фунгицида на основе боскалида и триазола путем кристаллизации раствора или сухого измельчения при капельном введении растворителя.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что включает в себя:

a. получение концентрированного раствора фунгицида на основе боскалида и триазола в одном или более растворителей;

b. необязательное испарение указанного растворителя и

c. истирание в порошок или осаждение с помощью антирастворителя с получением указанных сокристаллов.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанный растворитель выбран из алифатических спиртов, кетонов, сложных эфиров, простых эфиров, полярных протонных растворителей, полярных апротонных растворителей, галогенированных растворителей, алифатических углеводородов или ароматических углеводородов.

8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанный растворитель представляет собой галогенированные растворители.

9. Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанный антирастворитель выбран из алифатических или ароматических углеводородных растворителей.

10. Способ по п. 5, отличающийся тем, что включает в себя:

a. смешивание фунгицида на основе боскалида и триазола;

b. необязательно добавление растворителя к указанной смеси, и

c. измельчение или дробление, или размалывание указанной смеси для получения указанных сокристаллов.

11. Агрохимическая композиция, содержащая фунгицид на основе сокристаллов боскалида и триазола.

12. Агрохимическая композиция по п. 11, отличающаяся тем, что указанная композиция содержит примерно от 0,1 до 100 % по массе фунгицида на основе сокристаллов боскалида и триазола.

13. Агрохимическая композиция по п. 11, отличающаяся тем, что указанный триазольный фунгицид выбран из группы, включающей тебуконазол, гексаконазол и ципроконазол.

14. Способ борьбы с грибковыми заболеваниями или их уничтожения, включающий проведение реакции возбудителей грибковых заболеваний или их очага с фунгицидно эффективным количеством фунгицида на основе сокристаллов боскалида и триазола.

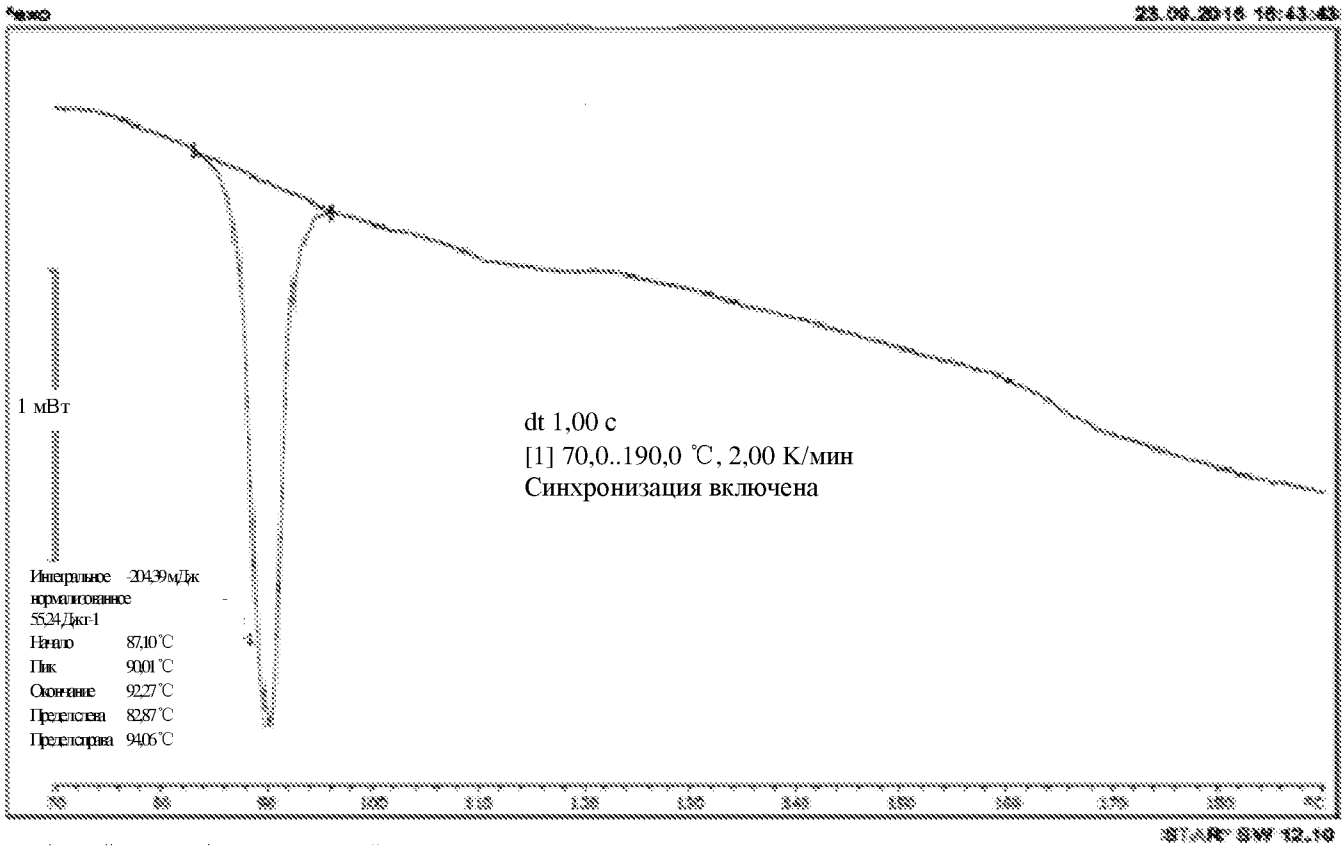
15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что указанный триазольный фунгицид выбран из группы, включающей тебуконазол, гексаконазол и ципроконазол.

16. Сокристалл боскалида и тебуконазола, в котором температура плавления сокристалла находится в диапазоне 90-97 °C при измерении с помощью дифференциального сканирующего калориметра.

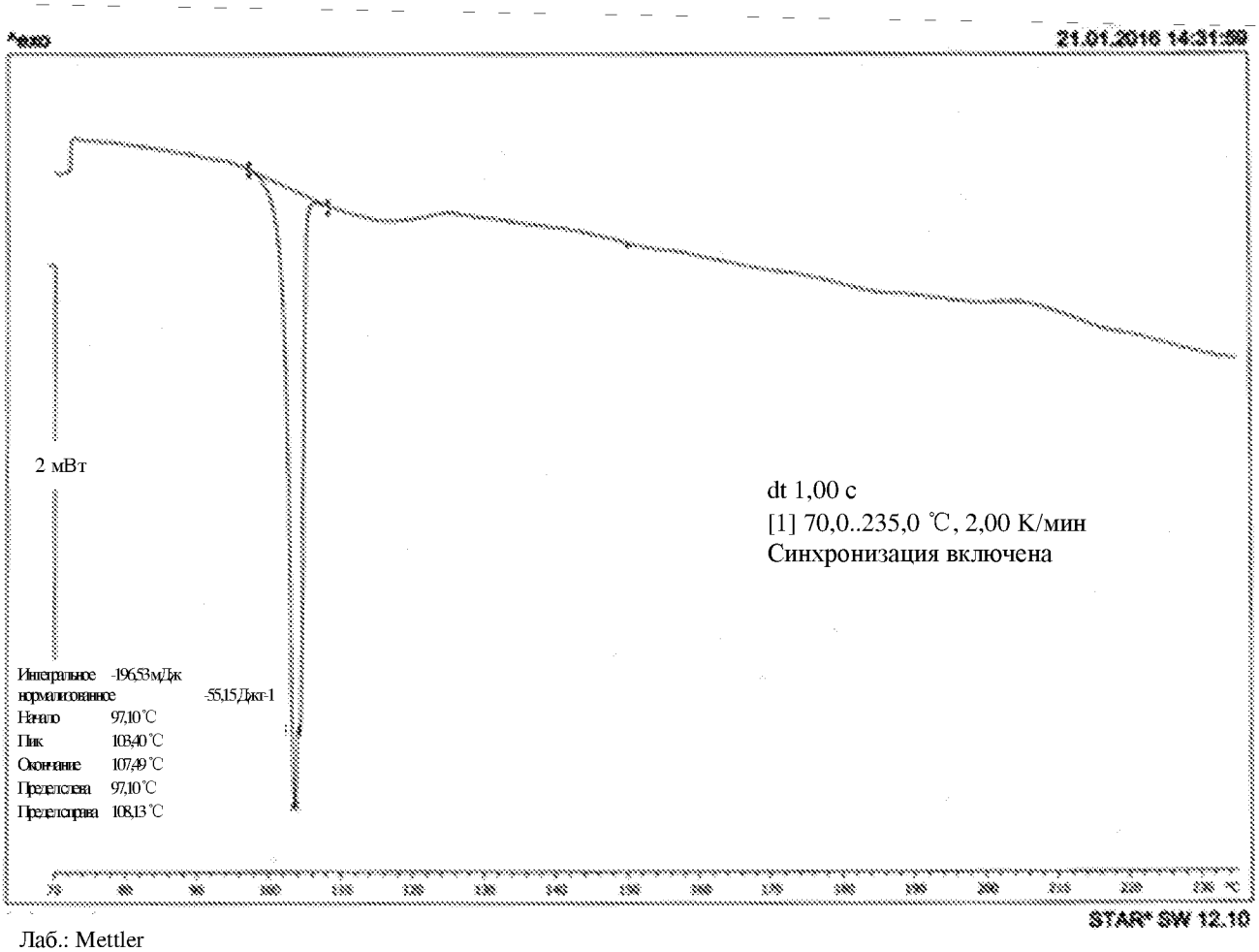
17. Сокристалл боскалида и гексаконазола, в котором температура плавления сокристалла находится в диапазоне 101-105 °C при измерении с помощью дифференциального сканирующего калориметра.

18. Сокристалл боскалида и ципроконазола, в котором температура плавления сокристалла находится в диапазоне 97-101 °C при измерении с помощью дифференциального сканирующего калориметра.

5

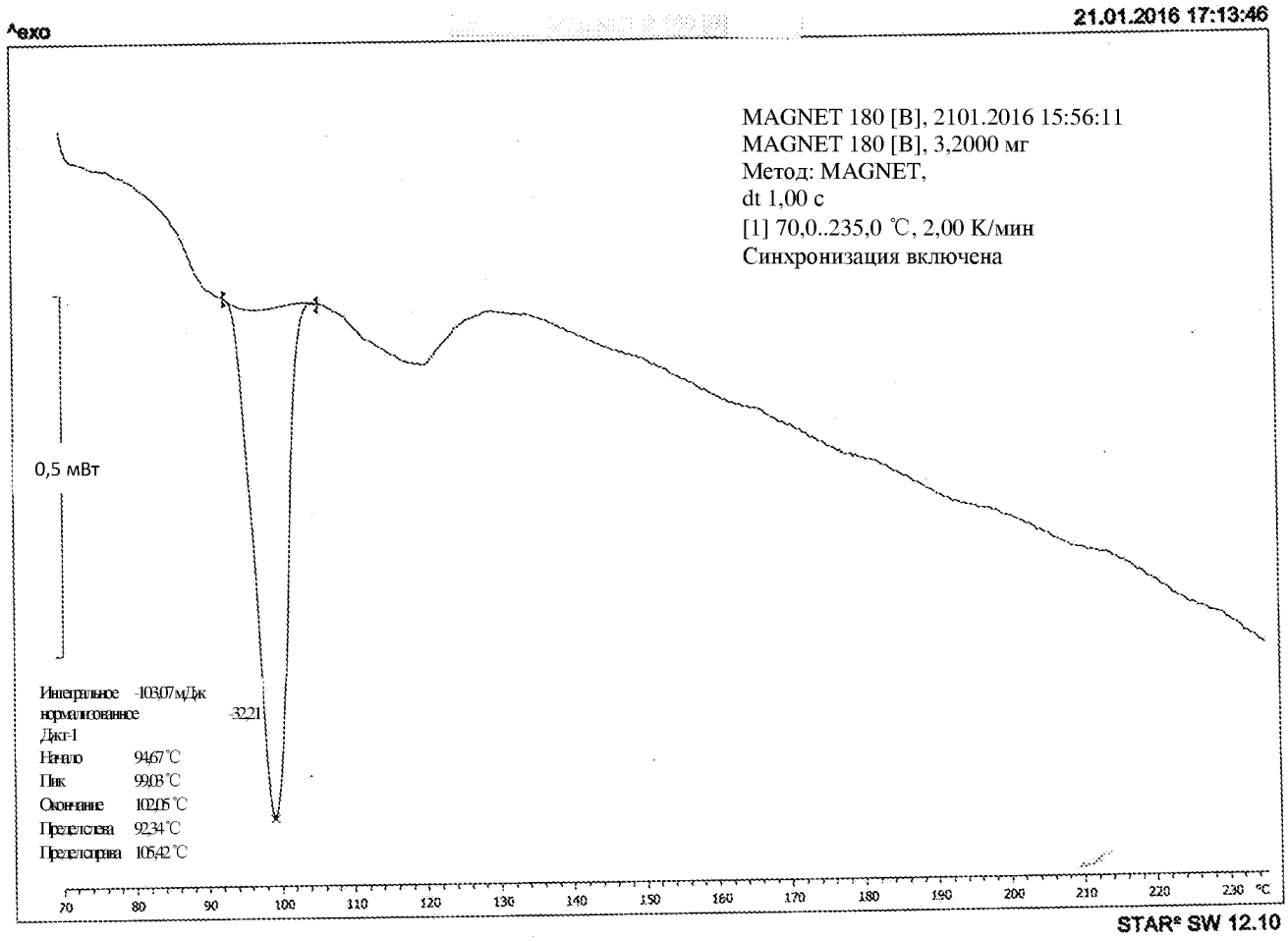

1 мВт
dt 1,00 с
[1] 70,0..190,0 ℃, 2,00 K/мин
Синхронизация включена
Интегральное -204,39 мДж
нормализованное
55,24 Дж/г-1
Начало 87,10 °C
Пик 90,01 °C
Окончание 92,27 °C
Предел.слева 82,87 °C
Предел.справа 94,06 °C

Фигура 1



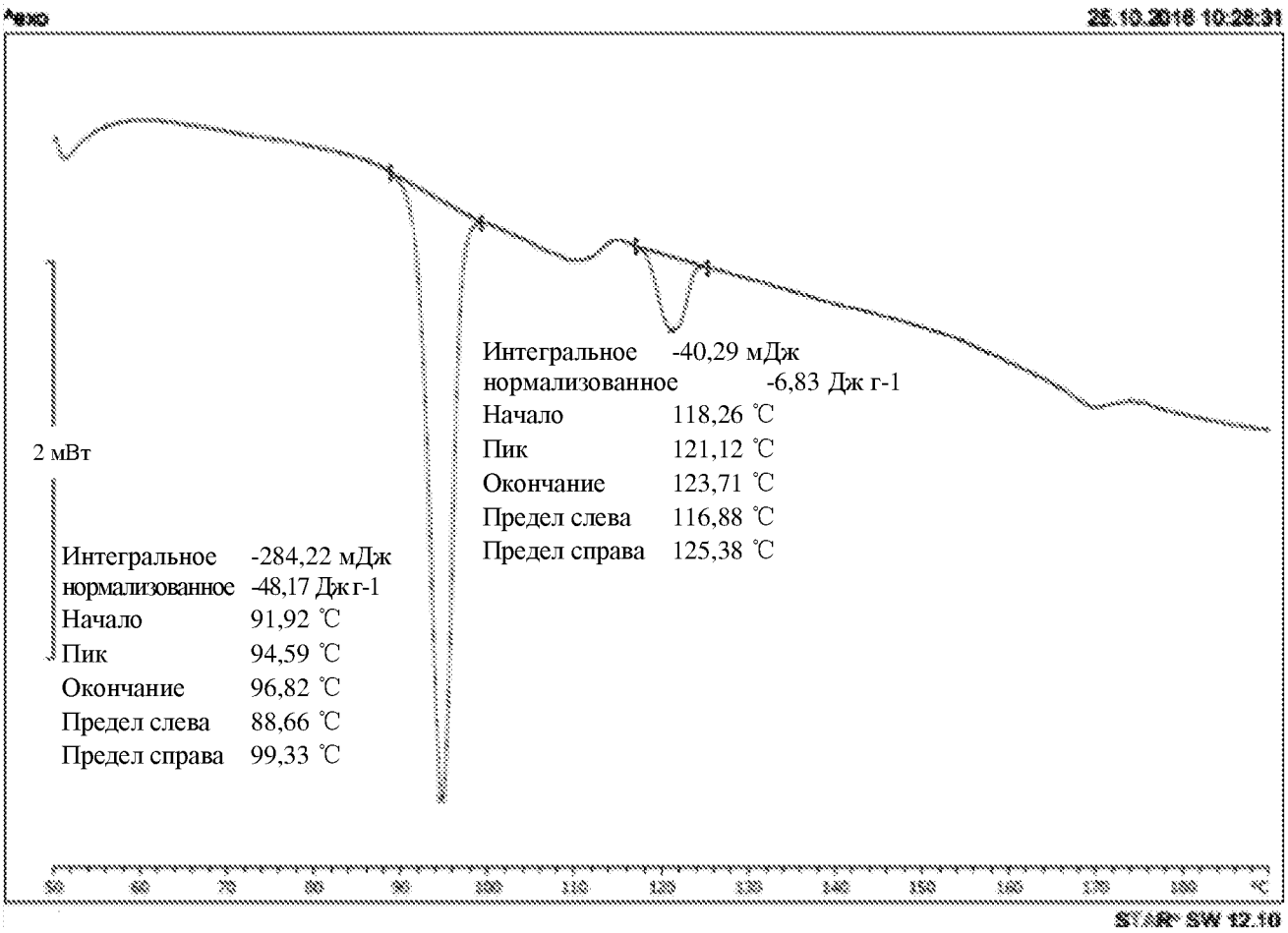
Лаб.: Mettler

Фигура 2

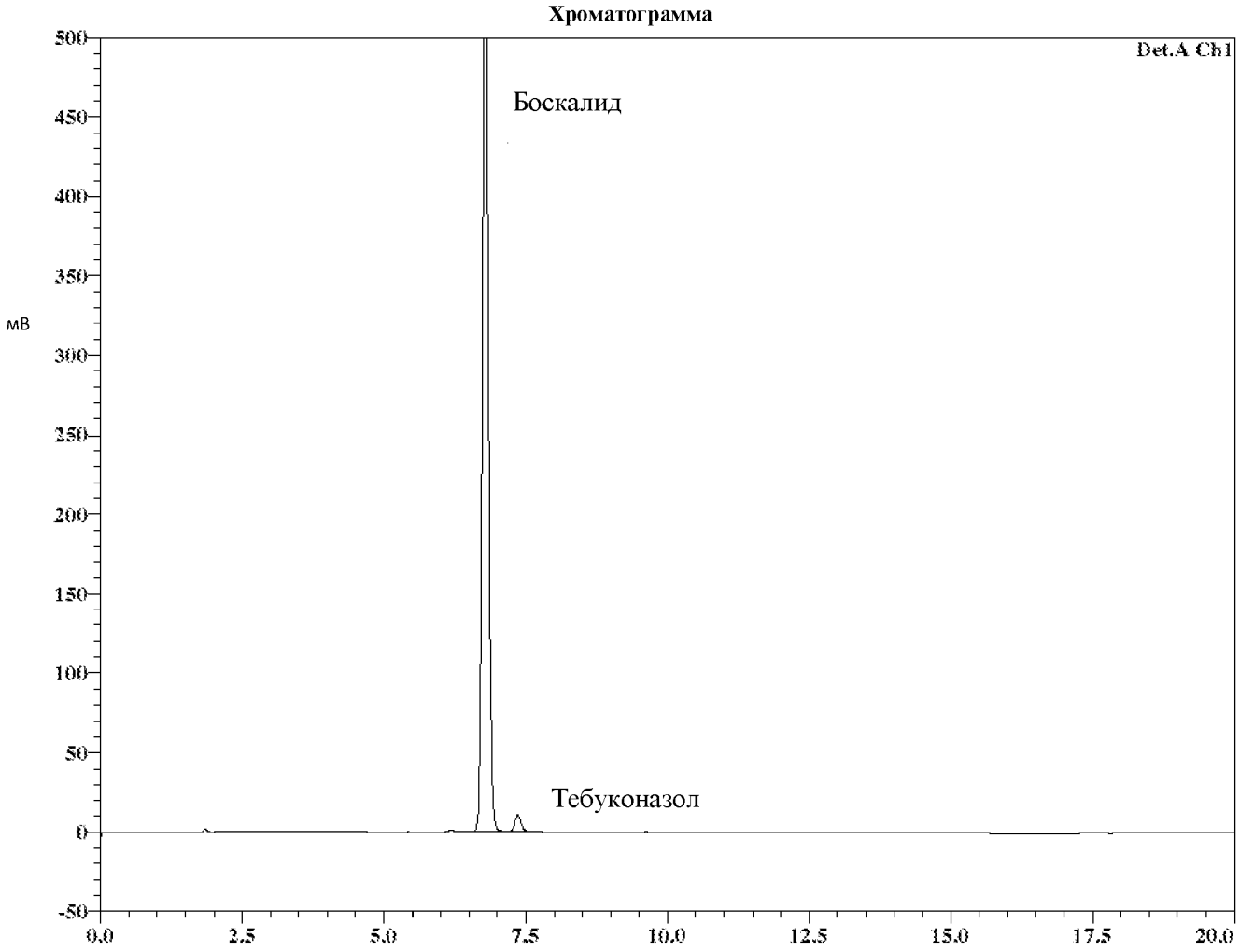


Лаб.: Mettler

Фигура 3


2 мВт
Интегральное -284,22 мДж
нормализованное -48,17 Дж г-1
Начало 91,92 ℃
Пик 94,59 ℃
Окончание 96,82 ℃
Предел слева 88,66 ℃
Предел справа 99,33 ℃
Интегральное -40,29 мДж
нормализованное -6,83 Дж г-1
Начало 118,26 ℃
Пик 121,12 ℃
Окончание 123,71 ℃
Предел слева 116,88 ℃
Предел справа 125,38 ℃

Фигура 4


Хроматограмма
Det.A Ch1
Боскалид
Тебуконазол
мВ
500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
-50
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0

Фигура 5