



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85690 (13) C2

(51) МПК (2009)

A01N 47/24 (2006.01)

A01N 37/50 (2006.01)

A01P 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СУМІШ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ, ЯКА МІСТИТЬ СТРОБІЛУРИН ТА МОДУЛЯТОР ЕТИЛЕНУ, СПОСІБ ОБРОБКИ ТА БОРОТЬБИ З ІНФЕКЦІЯМИ В БОБОВИХ КУЛЬТУРАХ

1

(21) а200605763

(22) 05.11.2004

(24) 25.02.2009

(86) РСТ/ЕР2004/012514, 05.11.2004

(31) 60/517,883

(32) 07.11.2003

(33) US

(46) 25.02.2009, Бюл.№ 4, 2009 р.

(72) ХАРДЕН ДЖОН С., БЕГЛІОМІНІ ЕДСОН,
БАРДІНЕЛЛІ ТЕД Р., ЕВЕРСОН АЛБЕРТ С.,
ІПЕМА ХЕНДРІК, ХОУЛТ ТОМАС ДЖ., ЗАВІРУХА
ДЖОЗЕФ Е., ВЕСТБЕРГ ДЕН Е., РАДЕМАХЕР
ВІЛЬГЕЛЬМ

(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЛЬШАФТ

(56) WO 9740688, А, 06.11.1997

WO 9948370, А, 30.09.1999

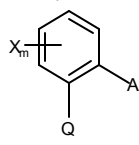
US 2003060371, А1, 27.03.2003

US 6 369 090, В1, 09.04.2002

WO 9600005, А, 04.01.1996

TOMLIN C. The e-Pesticide Manual 2003 (Thirteenth
Edition) Version 3.0. November 2003, BRITISH
CROP PROTECTION COUNCIL, LONDON, GB;
ENTRY "PYRACLOSTROBIN", XP002320397JABS T. et al. Anti-oxidative and anti-senescence
effects of the strobilurin pyraclostrobin in plants: A
new strategy to cope with environmental stress in
cereals. BCPC CONFERENCE-PESTS &
DISEASES, VOL. 2, pp. 941-946, 2002, XP8044011(57) 1. Суміш для застосування в сільському гос-
подарстві, яка містить

а) фунгіцид класу стробілуринів формули (I)



у якій

Х означає галоген, С₁-С₄-алкіл або трифторметил;
m дорівнює 0 або 1;Q означає С(=CH-CH₃)-COOCH₃, С(=CH-OCH₃)-
COOCH₃, С(=N-OCH₃)-CONHCH₃, С(=N-OCH₃)-
COOCH₃ або N(OCH₃)-COOCH₃;А означає -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -
C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B або -CH₂O-N=C(R¹)-

2

C(R²)=N-OR³, деВ означає феніл, нафтил, 5-членний або 6-
членний гетарил, або 5-членний або 6-членний
гетероцикліл, який містить від одного до трьох
атомів азоту і/або один атом кисню або сірки, або
один або два атоми кисню і/або сірки, причому
кільцеві системи є незаміщеними або заміщеними
1-3 залишками R^a.R^a означає ціано, нітро, аміно, амінокарбоніл, амі-
нотіокарбоніл, галоген, С₁-С₆-алкіл, С₁-С₆-
галоалкіл, С₁-С₆-алкілкарбоніл, С₁-С₆-
алкілсульфоніл, С₁-С₆-алкілсульфоксил, С₃-С₆-
циклоалкіл, С₁-С₆-алкокси, С₁-С₆-галоалкокси, С₁-
С₆-алкілоксикарбоніл, С₁-С₆-алкілтіо, С₁-С₆-
алкіламіно, ді-С₁-С₆-алкіламіно, С₁-С₆-
алкіламінокарбоніл, ді-С₁-С₆-алкіламінокарбоніл,
С₁-С₆-алкіламініотіокарбоніл, ді-С₁-С₆-
алкіламініотіокарбоніл, С₂-С₆-алкеніл, С₂-С₆-
алкенілокси, феніл, фенокси, бензил, бензилокси,
5- або 6-членний гетероцикліл, 5- або 6-членний
гетарил, 5- або 6-членний гетарилокси, С(=NOR')-
OR" або OC(R')₂-C(R")=NOR", причому циклічні
залишки у своїй частині є незаміщеними або замі-
щеними 1-3 залишками R^b;R^b означає ціано, нітро, галоген, аміно, амінокар-
боніл, амініотіокарбоніл, С₁-С₆-алкіл, С₁-С₆-
галоалкіл, С₁-С₆-алкілсульфоніл, С₁-С₆-
алкілсульфоксил, С₃-С₆-циклоалкіл, С₁-С₆-алкокси,
С₁-С₆-галоалкокси, С₁-С₆-алкоксикарбоніл, С₁-С₆-
алкілтіо, С₁-С₆-алкіламіно, ді-С₁-С₆-алкіламіно, С₁-
С₆-алкіламінокарбоніл, ді-С₁-С₆-
алкіламінокарбоніл, С₁-С₆-алкіламініотіокарбоніл,
ді-С₁-С₆-алкіламініотіокарбоніл, С₂-С₆-алкеніл, С₂-
С₆-алкенілокси, С₃-С₆-циклоалкіл, С₃-С₆-
циклоалкеніл, феніл, фенокси, фенілтіо, бензил,
бензилокси, 5- або 6-членний гетероцикліл, 5- або
6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетарилокси
або С(=NOR')-OR";R' означає водень, ціано, С₁-С₆-алкіл, С₃-С₆-
циклоалкіл або С₁-С₄-галоалкіл;R" означає водень, С₁-С₆-алкіл, С₃-С₆-алкеніл, С₃-
С₆-алкініл, С₁-С₄-галоалкіл, С₃-С₆-галоалкеніл або
С₃-С₆-галоалкініл;R¹ означає водень, ціано, С₁-С₄-алкіл, С₁-С₄-
галоалкіл, С₃-С₆-циклоалкіл, С₁-С₄-алкокси;

(13) C2

(11) 85690

(19) UA

R^2 означає феніл, фенілкарбоніл, фенілсульфоніл, 5- або 6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетарилкарбоніл або 5- або 6-членний гетарилсульфоніл, причому кільцеві системи є незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^a ,

означає C_1 - C_{10} -алкіл, C_3 - C_6 -циклоалкіл, C_2 - C_{10} -алкеніл, C_2 - C_{10} -алкініл, C_1 - C_{10} -алкілкарбоніл, C_2 - C_{10} -алкенілкарбоніл, C_3 - C_{10} -алкінілкарбоніл, C_1 - C_{10} -алкілсульфоніл або $C(R')=NOR$, причому вуглеводневі залишки цих груп є незаміщеними або заміщеними 1-3 залишками R^c :

R^c означає ціано, нітро, аміно, амінокарбоніл, амінотіокарбоніл, галоген, C_1 - C_6 -алкіл, C_1 - C_6 -галоалкіл, C_1 - C_6 -алкілсульфоніл, C_1 - C_6 -алкілсульфоксил, C_1 - C_6 -алкокси, C_1 - C_6 -галоалкокси, C_1 - C_6 -алкоксикарбоніл, C_1 - C_6 -алкілітій, C_1 - C_6 -алкіламіно, ді- C_1 - C_6 -алкіламіно, C_1 - C_6 -алкіламінокарбоніл, ді- C_1 - C_6 -алкіламінокарбоніл, C_1 - C_6 -алкіламінотіокарбоніл, ді- C_1 - C_6 -алкіламінотіокарбоніл, C_2 - C_6 -алкеніл, C_2 - C_6 -алкенілокси, C_3 - C_6 -циклоалкіл, C_3 - C_6 -циклоалкілокси, 5- або 6-членний гетероцикліл, 5- або 6-членний гетероциклілокси, бензил, бензилокси, феніл, фенокси, фенілітій, 5- або 6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетариллокі або гетарилітій, причому циклічні групи у своїй частині можуть бути частково або повністю галогеновані або можуть нести від одного до трьох радикалів R^a ; і

R^3 означає водень, C_1 - C_6 -алкіл, C_2 - C_6 -алкеніл або C_2 - C_6 -алкініл, причому вуглеводневі радикали цих груп можуть бути незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^c ; і

b) один або декілька модулаторів етилену (II), вибраних із групи, яка складається з:

інгібіторів біосинтезу етилену, які блокують перетворення 1-аміноциклопропан-1-карбонової кислоти (ACC) у етилен, вибраних із групи, яка включає: іони Co^{++} або Ni^{++} у доступній для рослин формі; акцептори фенольних радикалів, такі як н-пропілгалат; поліаміни, такі як путресцин, спермін або спермідин; структурні аналоги ACC, такі як α -аміноізомасляна кислота або L-аміноциклопропан-1-карбонова кислота; саліцилова кислота або ацибензолар-S-метил; структурні аналоги аскорбінової кислоти, що діють як інгібітори ACC оксидази, такі як прогексадіон-Са або тринексапак-етил; і триазолільні сполуки, такі як паклобутразол або уніконазол як інгібітори цитохром Р-450-залежних монооксигеназ, чия головна дія полягає в блокуванні біосинтезу гіберелінів;

інгібітори дії етилену, вибрані з групи, яка включає: структурні аналоги етилену, такі як 1-метилциклопропан або 2,5-норборнадієн та 3-аміно-1,2,4-триазол або Ag^{++} іони у масовому співвідношенні від I до II в інтервалі від

20:1 до 0,05:1,

за умови, що суміші азоксистробіну, димоксистробіну, флуоксастробіну, крезоксим-метилу, метоміностробіну, трифлуксастробіну, пікоксистробіну с прогексадіоном-Са виключені.

2. Суміш за п.1, у якій сполукою формули I є похідна стробілуруину, вибрана з групи, яка складається з азоксистробіну, димоксистробіну, флуоксастробіну, крезоксим-метилу, метоміностробіну, оризастробіну, трифлуксастробіну, пікоксистробіну або піраклостробіну.

3. Суміш за п.1, у якій сполукою формули I є піраклостробін.

4. Суміш за п.1, у якій модулаторами етилену є іони Co^{++} , прогексадіон-Са, тринексапак-етил, α -аміноізомасляна кислота, саліцилова кислота або 3-аміно-1,2,4-триазол.

5. Суміш за п.1, у якій модулаторами етилену є іони Co^{++} .

6. Суміш за п.1, у якій модулатором етилену є прогексадіон-Са.

7. Суміш за п.1, у якій модулатором етилену є саліцилова кислота.

8. Суміш за п.1, у якій модулаторами етилену є прогексадіон-Са разом з іонами Co^{++} .

9. Суміш за будь-яким з пп.1-8, яка додатково містить азол III, вибраний із групи, яка включає бромконазол, ципроконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флухіконазол, флусилазол, метконазол, міклобутаніл, пропіконазол, прохлорац, протіоконазол, тебуконазол або трітіконазол.

10. Суміш за будь-яким з пп.1-9, яка додатково містить поверхово-активну речовину, що вибрана з групи, яка включає: монолаурат поліоксіетиленсорбітану, алкілфеноксиполіетоксіетанол, жирний спирт, алкоксилати жирних спиртів і додецилсульфат натрію.

11. Спосіб боротьби з інфекціями, викликаними іржею, в бобових культурах, який полягає в обробці надземних частин рослин бобових культур водним препаратом із суміші за будь-яким з пп.1-10.

12. Спосіб за п.11, у якому ведуть боротьбу з інфекцією, яка викликана іржею, на листках і плодах соєвих рослин.

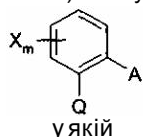
13. Спосіб за п.11, у якому інфекція іржі викликана *Phakopsora pachyrhizi* і/або *Phakopsora meibomia*.

14. Спосіб обробки бобових культур, який включає обробку сумішшю за будь-яким з пп.1-10.

15. Спосіб скорочення перетворення етилену в рослинах, який включає обробку сумішшю в ефективній кількості за будь-яким з пп.1-10.

16. Спосіб зменшення небажаного обпадання листків у культурних рослин, який включає обробку сумішшю в ефективній кількості за будь-яким з пп.1-10.

Винахід стосується сумішей, які містять а) сполуку формули I



у якій

X означає галоген, C_1 - C_4 -алкіл або трифторметил; m дорівнює 0 або 1;

Q означає $C(=CH-CH_3)-COOCH_3$, $C(=CH-OCH_3)-COOCH_3$, $C(=N-OCH_3)-CONHCH_3$, $C(=N-OCH_3)-COOCH_3$ або $N(-OCH_3)-COOCH_3$;

A означає $-O-B$, $-CH_2O-B$, $-OCH_2-B$, $-CH=CH-B$, $-C\equiv C-B$, $-CH_2O-N=C(R^1)-B$

або $-\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)=\text{N}-\text{OR}^3$, де

В означає феніл, нафтил, 5-членний або 6-членний гетарил, або 5-членний або 6-членний гетероцикліл, який містить від одного до трьох атомів азоту і/або один атом кисню або сірки, або один або два атоми кисню і/або сірки, причому кільцеві системи є незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^a :

R^a означає ціано, нітро, аміно, амінокарбоніл, амініотіокарбоніл, галоген, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілкарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілсульфоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілсульфоксил, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкокси, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілоксикарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілтіо, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламіно, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламіно, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламінокарбоніл, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламінокарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкеніл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкенілокси, феніл, фенокси, бензил, бензілокси, 5- або 6-членний гетероцикліл, 5- або 6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетарил окси, $\text{C}(\text{NOR}^1)-\text{OR}^2$ або $\text{OC}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^2)=\text{NOR}^3$,

причому циклічні радикали у своїй частині є незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^b :

R^b означає ціано, нітро, галоген, аміно, амінокарбоніл, амініотіокарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілсульфоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілсульфоксил, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкокси, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксикарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілтіо, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламіно, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламіно, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкеніл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкенілокси, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкеніл, феніл, фенокси, фенілтіо, бензил, бензілокси, 5- або 6-членний гетероцикліл, 5- або 6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетарил окси або $\text{C}(\text{NOR}^1)-\text{OR}^2$;

R^1 означає водень, ціано, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл або $\text{C}_1\text{-C}_4$ -галоалкіл;

R^2 означає водень, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -алкеніл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -алкініл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -галоалкеніл або $\text{C}_3\text{-C}_6$ -галоалкініл;

R^3 означає водень, ціано, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -галоалкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкокси;

R^2 означає феніл, фенілкарбоніл, фенілсульфоніл, 5- або 6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетарилкарбоніл або 5- або 6-членний гетарилсульфоніл, причому кільцеві системи є незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^a ,

означає $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкеніл, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкініл, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкілкарбоніл, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -алкенілкарбоніл, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -алкінілкарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -алкілсульфоніл або $\text{C}(\text{R}')=\text{NOR}$, причому вуглеводневі радикали цих груп є незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^c :

R^c означає ціано, нітро, аміно, амінокарбоніл, амініотіокарбоніл, галоген, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкіл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілсульфоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілсульфоксил, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -галоалкокси, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкоксикарбоніл, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілтіо, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламіно, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламіно, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл,

ді- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіламініотіокарбоніл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкеніл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкенілокси, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкіл, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -циклоалкілокси, 5- або 6-членний гетероцикліл, 5- або 6-членний гетероциклілокси, бензил, бензілокси, феніл, фенокси, фенілтіо, 5- або 6-членний гетарил, 5- або 6-членний гетарил окси або гетарилтіо, причому циклічні групи у своїй частині можуть бути частково або повністю галогеновані або можуть нести від одного до трьох радикалів R^a ; та

R^3 означає водень, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкіл, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкеніл або $\text{C}_2\text{-C}_6$ -алкініл, причому вуглеводневі радикали цих груп можуть бути незаміщеними або заміщеними 1-3 радикалами R^c ;

та

b) один або декілька модуляторів етилену (II), вибраних із групи, яка складається з:

- інгібіторів біосинтезу етилену, які інгібують перетворення S-аденозил-L-метіоніну в 1-аміноциклопропан-1-карбонову кислоту (ACC), таких як похідні вінілгіліцину, гідроксиаміни, похідні простих ефірів оксиму;

- інгібіторів біосинтезу етилену, які блокують перетворення ACC у етилен, вибраних із групи, яка включає: іони Co^{++} або Ni^{++} у доступній для рослин формі; акцептори фенольних радикалів, такі як n-пропілгалат; поліаміни, такі як путресцин, спермін або спермідин; структурні аналоги ACC, такі як α -аміноізомасляна кислота або L-аміноциклопропан-1-карбонова кислота; саліцилова кислота або ацибензолар-S-метил; структурні аналоги аскорбінової кислоти, які діють як інгібітори ACC оксидази, такі як прогексадіон-Са або тринексапак-етил; та триазолільні сполуки, такі як паклобутразол або уніконазол як інгібітори цитохром P-450-залежних монооксигеназ, головна дія яких полягає в блокуванні біосинтезу гіберелінів; о інгібітори дії етилену, вибрані з групи, яка включає: структурні аналоги етилену, такі як 1-метилциклопропан або 2,5-норборнадієн і 3-аміно-1,2,4-триазол або Ag^{++} іони

у масовому співвідношенні I до II в інтервалі від 20:1 до 0,05:1.

Крім того, винахід стосується способу боротьби з патогенними грибами, такими як *Phakopsora pachyrhizi* або *Phakopsora meibomia*, на бобових культурах і способу підвищення виходу бобових культур з використанням суміші відповідно до винаходу.

Також даний винахід стосується способу скорочення перетворення етилену в рослинах і способу зменшення небажаної дефоліації культурних рослин.

Донедавна в найбільш важливих регіонах культивування бобових культур (особливо, соєвих бобів) не спостерігалось зараження патогенними грибами, такими як іржа, що має особливе значення для економіки. Однак у 2001 та 2002 роках у Південній Америці спостерігалось збільшення кількості випадків сильної інфекції іржі, викликаної патогенними грибами *Phakopsora pachyrhizi* та *Phakopsora meibomia* у рослинах соєвих бобів. Спостерігалися значні втрати врожаю та доходів. Крім сої, ці шкідливі гриби також вражають інші сорти та види стручкових рослин.

У літературі сполуки формули I відомі під назвою стробілурини. Подібно азолам (III) вони відносяться до сучасних та високоефективних фунгіцидно-активних сполук [див., наприклад, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1328-1349; Pesticide Manual (Посібник з пестицидів), під ред. С. Tomlin, 12^е видання]. На даний час відомо мало інформації стосовно дії вищезгаданих сполук, особливо, проти патогенних грибів, таких як *Phakopsora meibomia*.

У спеціальній літературі були виявлені деякі результати, наприклад:

http://www.saspp.org/archived_articles/tables/soybean_rust_2002.html

Ципроконазол, тридименд, флусилазол, тебуконазол, флусилазол+ карбентазим, дифеноконазол, тридименд і трифорин використовувалися як допоміжні фунгіциди для боротьби з іржею сої в Південній Африці у вегетаційний період 2001/2002 років.

http://www.aphis.usda.gov/ppq/ep/soybean_rust/UreMelPp502.pdf

У Зімбабві для боротьби з іржею сої були вивчені наступні фунгіциди: ципроконазол, тебуконазол, трифорин, флутриафол, флусилазол+ карбентазим, дифеноконазол, триадименол і пропіконазол.

Однак, недавні документи повідомляють про використання стробілуринових фунгіцидів для боротьби з іржею сої, а саме:

<http://www.ipmcenters.org/NewsAlerts/soybeanrust/Bratzl2002.pdf>

У Бразилії були проведені дослідження з Topsin 500 SC (тіофанат), Stratego 250 EC (трифлуксистробін+ пропіконазол), тебуконазол і тебуконазол+ триадименол для боротьби з іржею сої в 2002 році.

<http://www.ipmcenters.org/NewsAlerts/soybeanrust/USDA.pdf>

Також у Парагваї були проведені дослідження різних фунгіцидів, подібних азоксистробіну, пропіконазолу, фенбуконазолу, манкозебу і т.д. для оцінки їх боротьби з іржею сої.

Виявилось, що всі рекомендації з фунгіцидів, які наведені тут, мають скоріше рекомендаційний характер. Вплив на опадання листків не описано.

Подальша проблема полягає в тому що навіть при використанні вкрай ефективних фунгіцидів неможливо повністю уникнути ушкодження рослин. Після інфікування ефективність асиміляції рослин зменшується внаслідок того, що відбувається омертвіння листків. Крім того, у рослинах соєвих бобів патогени викликають передчасне старіння листків і скидання листя рослинами. Це приводить до втрати врожаю і врожайності. Метою представленого винаходу була розробка способу, який дозволяв би як боротися з патогенними грибами, так і запобігати передчасне опадання листків, викликане патогенними грибами в рослинах-хазяїнах.

Несподівано було виявлено, що дана мета досягається застосуванням комбінації відповідно до винаходу стробілуринового фунгіциду та модулятора етилену. Після обробки патогенних грибів сумішшю відповідно до винаходу рослини-хазяї

ушкоджуються в значно меншому ступені, ніж після обробки звичайним фунгіцидом.

Слід розуміти, що модулятори етилену означають речовини, які блокують природне утворення рослинного гормону етилену або його дію. [Огляд, наприклад у M. Lieberman (1979), Biosynthesis and action of ethylene (Біосинтез і дія етилену), Annual Review of Plant Physiology, 30: 533-591 // S.F. Yang і N.E. Hoffman (1984), Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants (Біосинтез етилену та його регуляція у вищих рослинах), Annual Review of Plant Physiology 35: 155-189 // E.S. Sisler та ін. (2003), 1-Substituted cyclopropenes: Effective blocking agents for ethylene action in plants (1-заміщені циклопропени: ефективні блокувальні агенти дії етилену в рослинах), Plant Growth Regulation 40: 223-228]. По суті, тут варто розглядати три групи:

- Інгібітори біосинтезу етилену, які інгібують перетворення S-аденозил-L-метіоніну в 1-аміноіклопропан-1-карбонову кислоту (ACC). наприклад, похідні вінілгліцину (ризобітоксин, аміноетоксивінілгліцин, метоксивінілгліцин), гідроксіаміни (L-каналін, амінооксіоцтова кислота) або похідні простих ефірів оксиму [згідно з EP-A-0 243 834 та EP-A 0 501 326 або J. Kirchner і ін. (1993), Effects of novel oxime ether derivatives of aminooxyacetic acid on ethylene formation in leaves of oilseed rape and barley and on carnation flower senescence (Вплив нових похідних простих ефірів оксиму амінооксіоцтової кислоти на утворення етилену в листках олійного рапсу і ячменя і старіння квітів гвоздики), Plant Growth Regulation 13: 41-46].

- Інгібітори біосинтезу етилену, які інгібують перетворення ACC у етилен

наприклад, іони Co^{++} або Ni^{++} , фенольні речовини, які уловлюють радикали (наприклад, н-пропілгалат), поліаміни (наприклад, путресцин, спермін, спермідин), структурні аналоги ACC (наприклад, α -аміноізомасляна кислота, L-аміноіклопропен-і-карбонова кислота), саліциловова кислота [C.A. Leslie та R.J. Romani (1988), Inhibition of ethylene bio-synthesis by salicylic acid (Інгібування біосинтезу етилену саліциловою кислотою), Plant Physiology 88: 833-837], включаючи її синтетичний аналог ацибензолар-S-метил, структурні аналоги аскорбінової кислоти, які діють як інгібітори ACC оксидази [наприклад, прогексацион-Са, тринексапак-етил - W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways (Інгібітори росту: Вплив на біосинтез гібереліну та інші метаболічні процеси), Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531], а також триазолільні сполуки як інгібітори цитохром P-450-залежних монооксигеназ, основна дія яких полягає у блокуванні біосинтезу гіберелінів [наприклад, паклобутразол, уніконазол - W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways (Інгібітори росту: Вплив на біосинтез гібереліну та інші метаболічні процеси), Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531].

- Інгібітори дії етилену

Ці речовини зв'язуються, наприклад, з високою спорідненістю з рецепторами етилену в тканинах мішенях, блокуючи, таким чином, дію етилену [структурні аналоги етилену (наприклад, 1-метилциклопропен, 2,5-норборнадієн), 3-аміно-1,2,4-триазол або Ag^{++} іони (наприклад, з тіосульфату срібла)].

Для деяких з цих модуляторів етилену в літературі описані різні додаткові активності. Згадується, наприклад, що ацилциклогександіони, такі як прогексацион-Са або тринексапак-етил можуть забезпечувати захист культурних рослин від біотичних і абіотичних стресорів [наприклад, EP 0 123 001 A1, стор. 27, рядки 20 і 21 (для прогексациону і споріднених сполук) або для тринексапак-етилу і споріднених сполук в EP 0 126 713]. [Bazzi і ін. (European Journal of Horticultural Science 68: 108-114 і 115-122)] зазначають ряд прикладів, у яких сполуки, що згадуються, викликають стійкість до специфічних патогенів у певних рослин-хазяїнів. Однак, у деяких комбінаціях хазяїн/патоген такий ефект не досягається. Для бобових культур приклади не описані.

Кобальт є важливим мікроелементом для живлення рослин. Описано, що інгібітори біосинтезу етилену, які інгібують перетворення S-аденозил-L-метіоніну в ACC, також здатні зменшувати утворення етилену в ґрунті, що використовується у сільському господарстві. Це сприяє поліпшенню росту рослин і, у випадку бобових культур, більш інтенсивному утворенню бульб [EP-A 0 767 607].

Інші типи згаданих модуляторів етилену були досліджені різними групами за їх здатністю боротися з біотичним або абіотичним впливом стресорів на культурні рослини. Відомо, що триазолільні сполуки, такі як паклобутразол і уніконазол, мають певну фунгіцидну дію завдяки їх структурній подібності з певними фунгіцидами [cf. W. Rademacher (2000), Growth retardants: Effects on gibberellin biosynthesis and other metabolic pathways (Інгібітори росту: Вплив на біосинтез гібереліну та інші метаболічні процеси), Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 51: 501-531]. Саліцилова кислота й ацибензолар-S-метил, який походить від неї, викликають реакцію стійкості проти інфікування патогенами [M. Oostendorp та ін. (2001), Induced disease resistance in plants by chemicals (Індукована хімічними речовинами стійкість рослин до хвороб), European Journal of Plant Pathology 107:19-28]. Однак у релевантній літературі немає вказівок на те, що згадані модулятори етилену захищають рослини від ушкоджень, які викликаються грибами, особливо, соєвих бобів.

Несподівано було виявлено, що одночасне застосування фунгіцидних сполук формули I і, якщо це доцільно, азолів III і модуляторів етилену II дозволяє в більшому ступені запобігати ушкодженню рослин, що викликається патогенами (зокрема, передчасне обпадання листків), у бобових культур, ніж обробка одним тільки фунгіцидом. Безпосередніми результатами є підвищення врожайності в сполученні з кращою якістю врожаю.

Також було виявлено, що одночасне застосування фунгіцидних сполук формули I і, якщо це доцільно, азолів III і модуляторів етилену III змен-

шує перетворення етилену в рослинах, не уражених патогенами.

Фунгіцидами, придатними для боротьби з патогенними грибами, зокрема, з *Phakopsora pachyrhizi* та *Phakopsora meibomia*, є сполуки формули I, згадані спочатку (стробілурини).

Було виявлено, що азоксистробін, димоксистробін, флуоксастробін, крезоксим-метил, метоміностробін, оризастробін, пікоксистробін і трифлуксистробін і, особливо бажано, піраклостробін є особливо придатними для боротьби з захворюваннями, які викликаються грибами та згадані вище. Стробілурини, згадані вище, відомі з літератури

- димоксистробін, (E)-2-(метоксіміно)-N-метил-2-[α -(2,5-ксилілокси)-о-толіл]ацетамід відомий з [EP-A 477 631 та EP-A 398 692];

- азоксистробін, метил (E)-2-[2-[6-(2-ціанофенокси)піримідин-4-ілокси]феніл]-3-метоксіакрилат відомий з [EP 382375];

- флуоксастробін, (E)-2-[6-(2-хлорфенокси)-5-фторпіримідин-4-ілокси]феніл(5,6-дигідро-1,4,2-діоксазин-3-іл)метанон О-метилоксим, відомий з [WO 95/04728];

- крезоксим-метил, метил (E)-метоксіміно[α -(о-толілокси)-о-толіл]ацетат відомий з [EP 253 213];

- метоміностробін, (E)-2-(метоксіміно)-N-метил-2-(2-феноксифеніл)ацетамід відомий з [EP-A 398 692];

- оризастробін, (2E)-2-(метоксіміно)-2-[2-[(3E,5E,6E)-5-(метоксіміно)-4,6-диметил-2,8-діокса-3,7-діазанону-3,6-дієн-1-іл]феніл]-N-метилацетамід відомий з [WO-A 97/15552];

- пікоксистробін, метил (E)-3-метокси-2-[2-[6-(трифторметил)-2-піридиллоксиметил]феніл]акрилат відомий, наприклад, з [EP 278595];

- піраклостробін, метил N-[2-[1-(4-хлорфеніл)-1H-піразол-3-ілоксиметил]феніл](N-метокси)карбамат відомий, наприклад, з [EP 804421];

- трифлуксистробін, метил (E)-метоксіміно-{(E)- α -[1-(α,α,α -трифтор-м-толіл)етиліденаміноокси]-о-толіл]ацетат, відомий з [EP-A 460575].

Крім їх чудової дії проти грибів, які викликають іржу, стробілурини також підвищують врожайність бобових культур. Бобові культури включають, зокрема, наступні рослини: люпини, конюшину, люцерну, горох, боби (види *Phaseolus* і *Vicia*), сочевицю, горох турецький, арахіс і, зокрема, соєві боби. Як вже повідомлялося, при використанні стробілуринів у зернових культурах підвищення врожайності не обумовлюється їх фунгіцидною дією [Koehle H. та ін., у *Gesunde Pflanzen* 49 (1997), стор.267-271; Glaab J. та ін. *Planta* 207 (1999), 442-448].

При використанні стробілуринів, зокрема, піраклостробіну, у посівах соєвих бобів врожайність несподівано значно підвищується. Підвищення врожайності в сполученні з чудовою дією стробілуринів проти іржі в бобових культурах робить спосіб відповідно до винаходу особливо привабливим для фермерів. Прекрасні результати можуть бути отримані при використанні піраклостробіну.

Крім того, спосіб відповідно до винаходу також дозволяє ефективно боротися з іншими патогенними грибами, які часто зустрічаються в бобових культурах. Найбільш важливі грибкові захворювання в бобових культурах приведені нижче:

- *Microsphaera diffusa*
- *Cercospora kikuchii*
- *Cercospora sojina*
- *Septoria glycines*
- *Colletotrichum truncatum*
- *Corynespora cassicola*

Як згадувалося спочатку, під модуляторами етилену варто розуміти наступні сполуки: ризобітоксин, аміноетоксивінілгліцин, метоксивінілгліцин, L-каналін, амінооксіцтова кислота, похідні ефірів оксиму [згідно з EP-A-0 243 834 та EP-A-0 501 326], Co^{++} або Ni^{++} іони, n-пропілгалат, путресцин, спермін, спермідин, α -аміноізомасляна кислота, L-аміноциклопропен-1-карбонова кислота, саліцилова кислота, ацибензолар-S-метил, прогексадіон-Са, тринексапак-етил, паклобутразол, уніконазол, 1-метилциклопропен, 2,5-норборнадієн, 3-аміно-1,2,4-триазол або іони Ag^{++} .

Модуляторами етилену, що особливо придатні для сумішей згідно з даним винаходом, є аміноетоксивінілгліцин, амінооксіцтова кислота, іони Co^{++} у доступній для рослин формі (неорганічні солі, комплекси або хелати з органічними сполуками, їх прикладами є, серед інших, $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, ФітоПлюс Кобальт (PhytoPlus Cobalt) [Baicor LC, Logan UT 84321, USA], Кейлат Кобальт (Keylate Cobalt) [Stoller Enterprises, Houston, TX 77043]), α -аміноізомасляна кислота, саліцилова кислота, ацибензолар-S-метил, прогексадіон-Са та тринексапак-етил.

Особлива перевага віддається іонам Co^{++} у доступній для рослин формі (неорганічні солі, комплекси або хелати з органічними сполуками, подібні $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, ФітоПлюс Кобальт (PhytoPlus Cobalt) [Baicor LC, Logan UT 84321, USA], Кейлат Кобальт (Keylate Cobalt) [Stoller Enterprises, Houston, TX 77043]), саліцилова кислота і прогексадіон-Са [EP-A 123001]. При цьому можна використовувати, відповідно до винаходу, один або декілька таких модуляторів етилену в суміші зі стробілуринами (якщо прийнятно, разом з домішкою азолу).

Загалом, стробілурины (I) і модулятори етилену (II) застосовують у масовому співвідношенні від 20:1 до 0,05:1, бажано, у масовому співвідношенні від 10:1 до 0,05:1 і, особливо бажано, у масовому співвідношенні від 5:1 до 0,1:1. Масова частка модуляторів етилену може складатися з ряду активних сполук.

Суміші стробілурины з модуляторами етилену придатні для боротьби з вищезгаданими захворюваннями. Однак можна додавати до сумішей інші активні сполуки, такі як, наприклад, гербіциди, інсектициди, регулятори росту, фунгіциди або добрива. Коли стробілурины або композиції, які їх містять, у формі фунгіциду змішують з іншими фунгіцидами, часто отримують більш широкий спектр фунгіцидної активності.

Наступний перелік фунгіцидів, разом з якими можуть бути використані сполуки відповідно до

винаходу, призначений для ілюстрації можливих комбінацій, однак не накладає ніяких обмежень:

- ацилаланіни, такі як беналаксил, металаксил, офураце, оксадиксил,
- похідні амінів, такі як алдиморф, додин, дедморф, фенпропіморф, фенпропідин, гуазатин, іміноктадин, спіроксамін,
- анілінопіримідини, такі як піриметаніл, мепаніпірим або ципродиніл, антибіотики, такі як циклогексимідин, гризеофульвін, касугаміцин, натаміцин, поліоксин або стрептоміцин,
- дикарбоксиміди, такі як іпродіон, міклозолін, процимідон, вінклозолін,
- дитіокарбамати, такі як фербам, набам, манеб, манкозеб, метам, метирам, пропінеб, полікарбамат, тирам, зирам, зинеб,
- гетероциклічні сполуки, такі як анілазин, беноміл, боскалід, карбендазим, карбоксин, оксикарбоксин, ціазофамід, дазомет, дитіанон, фамоксадон, фенамідон, фенаримол, фуберидазол, флутоланіл, фураметпір, ізопротіолан, мепроніл, нуаримол, пробеназол, прохіназид, пірифенокс, пірохілон, хіноксифен, сілтіофам, тіабендазол, тифлузамід, тіофанат-метил, тіадиніл, трициклазол,
- фунгіциди, що містять мідь, такі як бордоська рідина, ацетат міді, оксихлорид міді, основний сульфат міді,
- похідні нітрофенілу, такі як бінапакрил, динокап, динобутон, нітрофталізопропіл,
- фенілпіроли, такі як фенпиклоніл або флудіоксоніл,
- сірка,
- інші фунгіциди, такі як бентіавалікарб, карпропамід, хлорталоніл, циплуфенамід, цимоксаніл, дазомет, дикломезин, диклосимет, діетофенкарб, едифенфос, етабоксам, фенгексамід, фентинацетат, феноксаніл, феримзон, флуазинам, фосетил, фосетил-алюміній, іпровалікарб, гексахлорбензол, метрафенон, пенцикурон, пропамокарб, фталід, толлоклофос-метил, хінтозен, зоксамід,
- похідні сульфенової кислоти, такі як каптафол, каптан, дихлофлуанід, фолпет, толілфлуанід,
- цінаміди та аналоги, такі як диметоморф, флуметовер або флуморф.

Було виявлено, що суміші, які крім стробілурины I і модуляторів етилену II містять азол III, такий як, наприклад, бромконазол, ципроконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флухіконазол, флусилазол, метконазол, міклобутаніл, пропіконазол, прохлорац, протіконазол, тебуконазол або трітіконазол, повинні бути придатними для способу відповідно до винаходу. Особлива перевага віддається сумішам піраклостробіну, модуляторів етилену II і епоксиконазолу.

Суміші відповідно до винаходу використовують шляхом обробки грибів або рослин, матеріалів або ґрунту, які підлягають захисту від них, ефективною кількістю комбінації активних сполук. Зокрема, надземні частини рослин бобових культур, зокрема, листя, обробляють водним препаратом активних сполук. Нанесення може проводитися або перед, або після інфікування матеріалів або рослин грибами.

Суміші підвищують врожайність, особливо, бобових культур. Вони мають особливе значення для обробки люпинів, конюшини, люцерни, гороху, бобів (видів *Phaseolus* та *Vicia*), сочевиці, гороху турецького, арахісу і, особливо, соєвих бобів.

Як згадувалося раніше, певні модулятори етилену зменшують утворення етилену в ґрунті, тобто в області кореня корисних рослин [EP-A 767 607]. Варто припустити, що навіть після нанесення на листки певна частина таких речовин буде потрапляти в ґрунт (наприклад, при змиванні дощем). Відповідно, частина комбінації активних сполук відповідно до винаходу має додатковий корисний вплив на поліпшення ґрунту: зменшений зміст етилену в ризосфері звичайно забезпечує кращий ріст рослин; у випадку бобових культур утворюється більше бульб, приводячи до підвищеної асиміляції N_2 . Ці ефекти можуть додатково підвищувати врожайність.

Конкретне виконання способу відповідно до винаходу стосується застосування сумішей у генетично модифікованих бобових культурах, зокрема, у соєвих бобах. Соєві боби, які, наприклад, стійкі до дії гербіцидів, таких як гліфосат, або рослини, що утворюють інсектицидно активні сполуки, у даний час є у продажу. Деякі з генетично модифікованих рослин більш чутливі, ніж звичайні сорти. Більш того, відповідне насіння звичайно більш цінне, так що захист цих культурних рослин є особливо важливим.

Способи одержання рослин, які стійкі до дії гліфосату, нещодавно були описані в літературі [EP-A 218 571, EP-A 293 358, WO-A 92/00377 і WO-A 92/04449]. [Chemical Abstracts, 123, №21 (1995) A.N. 281158c] описує одержання соєвих бобів, стійких до гліфосату. Інші бобові культури, стійкі до гліфосату, можуть бути одержані подібним чином. Способи перетворення соєвих бобів відомі в літературі і можуть бути використані, як описано вище, для одержання, наприклад, стійких до гліфосату бобів, гороху, сочевиці, арахісу та люпину: [Plant Science (Shannon) 150 (1) Jan.14, 2000, 41-49; J. of Plant Biochemistry & Biotechnology 9(2) July, 2000, 107-110; Acta Physiologiae Plantarum 22(2), 2000, 111-119; Molecular Breeding 5(1) 1999, 43-51; In Vitro Cellular & Developmental Biology, Animal 34 (3 Part 2) March, 1998, 53A; Plant Cell Reports 16(8), 1997, 513-519 і 541-544; Theoretical & Applied Genetics 94(2), 1997, 151-158; Plant Science, 117 (1-2), 1996, 131-138; Plant Cell Reports 16(1-2), 1996, 32-37].

Можна використовувати, наприклад, культурні сорти соєвих бобів, такі як NIDERA AX 4919, що стійкі до численних захворювань, які викликаються грибами, і до дії гербіциду гліфосату.

При використанні сумішей активних сполук відповідно до винаходу для захисту рослин норми витрати складають від 0,05 до 2,0 кг активної сполуки на гектар, у залежності від характеру бажаного ефекту.

Якщо суміші стробілуринів (I) і азолів (III) використовують при змішуванні компонента а), масове співвідношення сполук I до III звичайно становить від 20:1 до 0,05:1 і бажано від 10:1 до 0,1:1.

У випадку сумішей відповідно до винаходу фунгіцидів (I+III) і модуляторів етилену (II), масове співвідношення становить від 20:1 до 0,05:1, бажано від 10:1 до 0,1:1. У цьому випадку декілька модуляторів етилену (II) можуть бути присутні разом.

Суміші можуть бути перетворені в звичайні склади, наприклад, розчини, емульсії, суспензії, дуети, порошки, пасту і гранули. Застосовувані форми залежать від конкретної мети; у будь-якому випадку, повинен бути забезпечений дрібнодисперсний та однорідний розподіл сполук відповідно до винаходу.

Композиції одержують відомим способом, наприклад, додаванням до активної сполуки розчинників і/або носіїв, використовуючи при необхідності емульгатори та диспергатори. Придатними розчинниками/допоміжними речовинами по суті є:

- вода, ароматичні розчинники (наприклад, Solvesso продукти, ксилол), парафіни (наприклад, фракції перегонки нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол, пентанол, бензиловий спирт), кетони (наприклад, циклогексанон, гамма-бутиролактон), піролідони (NMP, NOP), ацетати (глікольдіацетат), гліколи, диметиламід жирних кислот, жирні кислоти та ефіри жирних кислот.

У принципі, можуть також використовуватися суміші розчинників,

- носії, такі як подрібнені природні мінерали (наприклад, каоліни, глини, тальк, крейда) і подрібнені синтетичні мінерали (наприклад, високодисперсний кремнезем, силікати); емульгатори, такі як неіоногенні та аніонні емульгатори (наприклад, поліоксіетиленові ефіри жирних спиртів, алкілсульфонати та арилсульфонати) і диспергатори, такі як відпрацьований лігнінсульфітний луг і метилцелюлоза.

Придатними поверхнево-активними речовинами є солі лужних, лужноземельних металів і амонієві солі лігносульфонові кислоти, нафталінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, алкіларилсульфонати, алкілсульфати (наприклад, додецилсульфат натрію), алкілсульфонати, жирні спирти (наприклад, Lutensol® AO 10), сульфати жирних спиртів, жирні кислоти і гліколеві ефіри сульфатованих жирних спиртів, крім того, конденсати сульфонованого нафталіну і похідних нафталіну з формальдегідом, конденсати нафталіну або нафталінсульфокислоти з фенолом або формальдегідом, поліоксіетилен-октилфеніловий ефір, етоксирований ізооктилфенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір (наприклад Triton® X-100), трибутилфенілполігліколевий ефір, тристерилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, конденсати спирту і жирного спирту та етиленоксиду, алкоксилати жирних спиртів (наприклад Wettol® LF700), етоксирована касторова олія, поліоксіетиленалкілові ефіри, етоксирований поліоксипропілен, ацеталь полігліколевого ефіру лаурилового спирту, складні ефіри сорбіту, монолаурат поліоксіетиленсорбітану (наприклад Tween® 20), відпрацьований лігнінсульфітний луг і метилцелюлоза.

У кращому втіленні використовують суміші відповідно до винаходу, які містять стробілурини I, модулятори етилену II, при необхідності, азолі III і поверхнево-активні речовини, вибрані з групи, яка включає алкілсульфати (наприклад, додецилсульфат натрію), жирні спирти (наприклад, Lutensol® АО 10), сорбітмонолаурат поліоксіетилену (наприклад, Tween® 20), алкілфенілполігліколеві ефіри (наприклад, Triton® X-100), алкоксилати жирних спиртів (наприклад, Wettol® LF700).

Речовинами, придатними для одержання таких, що безпосередньо розприскують, розчинів, емульсій, паст або масляних дисперсій, є фракції перегонки нафти із середньою - високою точками кипіння, такі як гас або дизельне масло, крім того, дьогтьові масла або масла (олії) рослинного або тваринного походження, аліфатичні, циклічні та ароматичні вуглеводні, наприклад, толуол, ксилол, парафін, тетрагідронафталін, алкіловані нафталіни або їх похідні, метанол, етанол, пропанол, бутанол, циклогексанол, циклогексанон, ізофорон, сильно полярні розчинники, наприклад, диметилсульфоксид, N-метилпіролідон і вода.

Порошки, матеріали для опудрювання і дуети можна одержати за допомогою змішання або спільного розмелу діючих речовин із твердим носієм.

Гранули, наприклад, покриті оболонкою гранули, імпрегновані гранули і гомогенні гранули можуть бути одержані шляхом зв'язування діючих речовин із твердими носіями. Прикладами твердих наповнювачів є мінеральні землі, такі як кремнезем, силікагелі, тальк, каолін, атаклау, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, окис магнію, подрібнені синтетичні матеріали, добрива, наприклад, сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини і продукти рослинного походження, такі, як зернове борошно, борошно з деревної кори, деревне борошно і борошно з горіхової шкарлупи, порошки целюлози та інші тверді носії.

Загалом, композиції містять від 0,01 до 95мас.%, бажано від 0,1 до 90мас.% "активного інгредієнта". (Термін "активні інгредієнти" означає в даному контексті сполуку формули I, один або кілька модуляторів етилену (II) і, при необхідності, одну або декілька інших активних сполук, таких як гербіцид, інсектицид, інший фунгіцид і т.д.). Сполуки формули I, модулятори етилену і, при необхідності, інші активні сполуки в цьому випадку застосовують з чистотою від 90% до 100%, бажано, від 95% до 100% (за спектром ЯМР).

Далі приведені приклади складів:

1. Продукти для розведення водою

А) Водорозчинні концентрати (SL)

10мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу розчиняють у воді або водорозчинному розчиннику. Як альтернатива, додають змочувальні або інші допоміжні речовини. Активна сполука розчиняється при розведенні водою.

В) Здатні до диспергування концентрати (DC)

20мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу розчиняють у циклогексаноні з домішкою диспергатора, наприклад, полівінілпіролідону. При розведенні у воді утворюється дисперсія.

С) Здатні до емульгування концентрати (EC)

15мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу розчиняють у ксиліолі з домішкою додецилбензолсульфонату кальцію і етоксильованої касторової олії (у кожному випадку 5% концентрації). При розведенні у воді утворюється емульсія.

Д) Емульсії (EW, EO)

40мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу розчиняють у ксиліолі з домішкою додецилбензолсульфонату кальцію і етоксильованої касторової олії в кожному випадку 5% концентрації). Цю суміш вводять у воду за допомогою емульгатора (Ultraturax) і перетворюють у гомогенну емульсію. При розведенні у воді утворюється емульсія

Е) Суспензії (SC, OD)

У кульовому млині при перемішуванні подрібнюють 20мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу з додаванням диспергаторів, змочувальних речовин і води або органічного розчинника, одержуючи тонкодисперсну суспензію активних сполук. При розведенні у воді утворюється стабільна суспензія активної сполуки.

Ф) Гранули, які диспергуються у воді, та розчинні у воді гранули (WG, SG)

50мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу дрібно перемелюють з додаванням диспергаторів і змочувальних речовин і за допомогою технічних пристроїв (наприклад, екструзійного пристрою, скрубера з розпилювачем, псевдозрідженного шару) перетворюють у гранули, які диспергуються у воді та розчинні у воді. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин активної сполуки.

Г) Порошки, що диспергуються у воді, та розчинні у воді порошки (WP, SP)

75мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу перемелюють у роторно-статорному млині з додаванням диспергаторів, змочувальних речовин і силікагелю. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин активної сполуки.

2. Продукти, які застосовують нерозведеними

Н) Порошки для розпилення (DP)

5мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу дрібно перемелюють і ретельно змішують з 95% тонко подрібненого каоліну. У результаті одержують продукт для розпилення.

І) Гранули (GR, FG, GG, MG)

0,5мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу дрібно перемелюють і поєднують з 95,5% носіїв. Звичайними методами є екструзія, сушіння розпиленням або обробка у псевдозрідженному шарі. У результаті одержують гранули, які застосовують нерозведеними.

Ј) ULV розчини (UL)

10мас.ч. "активних інгредієнтів" відповідно до винаходу розчиняють в органічному розчиннику, наприклад, у ксиліолі. У результаті одержують продукт, який застосовують нерозведеним.

"Активні інгредієнти" можуть використовуватися, як такі, у формі їх композицій або ж у приготівленій з них формі застосування, наприклад, у формі таких, що безпосередньо розпилюються, розчинів, порошків, суспензій або дисперсій, емульсій.

льсій, масляних дисперсій, паст, дуетів, матеріалів для опудрювання або гранул, шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обливання, опудрювання або поливу. Використовувані форми повністю залежать від мети застосування; але у будь-якому разі вони призначені для забезпечення максимально тонкого розподілу активних сполук відповідно до винаходу.

Використовувані водні форми можуть бути приготувані з концентратів емульсій, паст або змочувальних порошків (порошки для розпилення, масляні дисперсії) шляхом додавання води. Для виготовлення емульсій, паст або масляних дисперсій речовини як такі, або ж розчинені в маслі або розчиннику, можуть бути гомогенізовані у воді за допомогою змочувальних агентів, активаторів адгезії, диспергаторів або емульгаторів. Альтернативно можливе приготування концентратів, які складаються з активної речовини, змочувального агента, активатора адгезії, диспергатора або емульгатора і, при необхідності, розчинника або масла, які придатні для розведення водою.

Концентрації "активних інгредієнтів" у готових до використання препаратах можуть варіюватися в широкому діапазоні. Загалом такі концентрації становлять від 0,0001 і до 10%, краще від 0,01 і до 1%.

"Активні інгредієнти" речовини можуть також з успіхом застосовуватися у способі з особливо низькими нормами витрати (ULV), причому є можливість використовувати склади з більш ніж 95мас.% "активних інгредієнтів" або навіть застосовувати "активні інгредієнти" без домішок.

До активних сполук можуть додаватися різного типу масла, змочувальні агенти, адьюванти, гербіциди, фунгіциди, інші пестициди або бактерициди, у разі потреби, також і безпосередньо перед застосуванням (суміші в баці). Ці засоби можуть домішуватися до агентів за винаходом у масовому співвідношенні від 1:10 до 10:1.

Було також виявлено, що іони Co^{++} у доступній для рослин формі (неорганічні солі, комплекси або хелати з органічними сполуками, прикладами їх, серед інших, є $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, PhytoPlus Cobalt (ФітоПлюс Кобальт) [Baicor LC, Logan UT 84321, USA], Keylate Cobalt (Кейлат Кобальт) [Stoller Enterprises, Houston, TX 77043]) є придатними для боротьби з патогенними грибами.

Звичайно такі іони Co^{++} у доступній для рослин формі застосовують при нормі витрати від 10 до 100г/га (виходячи з кількості Co^{++}).

Іони Co^{++} у доступній для рослин формі можуть також змішуватися разом або застосовуватися разом з іншими активними сполуками, такими як, наприклад, гербіциди, інсектициди, регулятори росту, інші фунгіциди або добрива. Коли іони Co^{++} у доступній для рослин формі або композиції, що містять їх, у формі використання, такої як фунгіцид, змішують з іншими фунгіцидами, часто одержують більш широкий спектр фунгіцидної активності. Додатковими фунгіцидами є такі як, наприклад, стробілурини, що згадуються раніше і/або ацила-

ланіни, похідні амінів, анілінопіримідини, антибіотики, дикарбоксиміди, дітіокарбамати, гетероциклічні сполуки, мідьвмісні фунгіциди, нітрофенільні похідні, феноліпроли, сірка, інші фунгіциди, похідні сульфенової кислоти, цінаміди й аналоги, згадані раніше.

Іони Co^{++} у доступній для рослин формі можуть бути перетворені в звичайні композиції, подібні до композицій сумішей, згаданих раніше. Їх одержують відомим способом, подібним до способу одержання композиції сумішей, згаданих раніше.

Іони Co^{++} у доступній для рослин формі відповідно до винаходу використовують шляхом обробки грибів або рослин, матеріалів або ґрунту, що підлягають захисту від грибів, ефективною кількістю комбінації активних сполук. Особливо надземні частини рослин бобових культур, зокрема, листки, обробляють водним складом активних сполук. Нанесення може здійснюватися або перед, або після інфікування матеріалів або рослин грибами.

Приклади використання

Приклад 1

У процесі формування плоду соєві боби культурного сорту RS10 з 8-12% попереднього зараження за допомогою *Phakopsora pachyrhizi* обробляли шляхом нанесення розпиленням з використанням звичайних агропультверизаторів суміші 133г/га піраклостробіну, 80г/га $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (=20г/га кобальту) та 100г/га прогексадіон-Са. Для порівняння використовували зовсім необроблені рослини і рослини, оброблені 133г/га піраклостробіну. Через 8 днів після обробки рослини, які були оброблені тільки чистим фунгіцидом, показали меншу інфікованість патогеном, ніж повністю необроблені рослини. Однак у цьому випадку також спостерігалася значне опадання листя. Таке опадання листя було значно менш вираженим, коли обробка проводилася з використанням суміші відповідно до винаходу. Крім того, у порівнянні з чистою фунгіцидною сумішшю і навіть, більш того, у порівнянні з повністю необробленими рослинами суміш відповідно до винаходу давала значний приріст врожаю соєвих бобів.

Приклад 2

Рослини соєвих бобів вирощували в умовах теплиці з двома рослинами в кожному 12-см горщику. Обробку листків розпиленням проводили об'ємом рідини 750л/га, коли у рослини розвивалися від одного до двох трилисткових листків. Через 24 години після обробки паростки соєвих бобів розсікали вище сім'ядолі й очікували, поки вони зів'януть протягом 10 хвилин у лабораторних умовах. Паростки, що являють різну обробку, інкубували протягом 60 хвилин у лабораторних умовах у 100-мл колбі Ерленмейєра, яка була закритою гумовою пробкою. Після цього були відібрані зразки газу і піддані аналізу на вміст етилену за допомогою газової хроматографії.

Зменшення утворення етилену в листках рослин соєвих бобів (св. "Delta Pine")

№	Найменування продукту	Активний інгредієнт (а.і.)	Доза [г/га а.і.]	Перетворення етилену на масу одиначного листка [% контролю]
1	Контроль	-	0	100
2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Co ⁺⁺	40	41
3	Cabrio ^(a)	Піраклостробін	100	87
4	Саліцилова кислота	Саліцилова кислота	500	97
5	Cabrio ^(a) +CoCl ₂ ·6H ₂ O	Піраклостробін+Co ⁺⁺	100+40	34
6	Cabrio ^(a) +Саліцилова кислота	Піраклостробін+Саліцилова кислота	100+500	74

^(a) Виробник, власник торгівельної марки: BASF AG, Germany

Отримані результати вказують, що фунгіцид піраклостробін інгібує перетворення етилену в листках, яким не вистачає води, соєвих бобів. Подібні ефекти одержують для декількох модуляторів етилену. Комбінація піраклостробіну з модуляторами етилену дає адитивні ефекти.

Приклад 3

Насіння соєвих бобів св. "Embrapa 48" висівали і вирощували в стандартних умовах з необхід-

ним постачанням водою і поживними речовинами. Інфікування *Phakopsora pachyrhizi* відбувалося природним шляхом. Активні інгредієнти застосовували двічі, на 62 і 68 дні після посіву. Використовували дози та отримані результати приведені нижче.

Підвищення врожайності соєвих бобів (св. "Embrapa 48")

№	Найменування продукту	Активний інгредієнт (а.і.)	Доза [г/га активного інгредієнта]	Врожайність [кг/га]
1	Контроль	-	-	1439
2	Headline ^(a)	Піраклостробін	112,5	1782
3	Keylate Cobalt ^(b)	Co ⁺⁺	29	1760
4	Headline ^(a) +Keylate Cobalt ^(b)	Піраклостробін+Co ⁺⁺	112,5+29	2490

^(a) Виробник, власник торгівельної марки: BASF AG, Germany

^(b) Виробник, власник торгівельної марки: Stoller Enterprise, Houston TX 77043, USA

Отримані результати показують, що фунгіцид піраклостробін, також як і модулятор етилену Co⁺⁺ збільшує врожайність. Ця врожайність значно підвищується, якщо використовуються комбінації фунгіциду з модулятором етилену. Врожайність становить на 73% вище у випадку контрольного експерименту в порівнянні з підвищенням врожайності на 24% і 22%, відповідно, у випадку застосування піраклостробіну та Co⁺⁺ окремо один від одного.

Приклад 4

Соеві боби св. "Embrapa 48" висівали і вирощували в стандартних умовах і інфікували *Phakopsora pachyrhizi*. На 62 і 68 дні після посіву соєві боби обробляли 29г/га Co⁺⁺ (Keylate Cobalt з 5% Cobalt [Виробник, власник торгівельної марки: Stoller Enterprise, Houston TX 77043, USA]). Через 8 днів ушкодження оброблених соєвих бобів склали 7,9%, у той час як ушкодження контрольних рослин склали 13%.