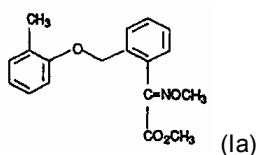
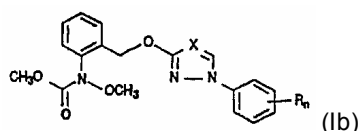


Даний винахід відноситься до синергічної фунгіцидної суміші, що містить як активні компоненти  
а<sub>1</sub>) ефір оксиму складного ефіру карбонової кислоти формули Ia



одну з його солей або один із його аддуктів і/або  
а<sub>2</sub>) карбамат формули Ib



у якій X означає CH і N, n означає 0, 1 або 2 і R означає галоген, C1-C4алкіл і C1-C4галогеналкіл, причому радикали R можуть мати різні значення, якщо n означає 2, одну з його солей або один із його аддуктів, а також

б) іміноктадин II

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$  (II) одну з його солей або один із його аддуктів, у синергічно ефективній кількості.

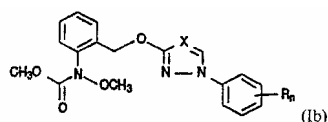
Крім того, винахід відноситься до способу боротьби з шкідливими грибами за допомогою сумішей зі сполук I і II та до застосування сполуки I і сполуки II для приготування таких сумішей.

Сполука формули Ia, її одержання та її дія проти шкідливих грибів відомі з європейської заявки EP-A 253213. У міжнародних заявках WO-A 96/01256 і WO-A 96/01258 описані сполуки формули Ib, їх одержання та їх застосування. Також відома сполука II (загальноприйняте найменування: іміноктадин), її одержання та її дія проти шкідливих грибів [порівн. "Pesticide Manual", с. 593].

З урахуванням необхідності зниження норм витрати і розширення спектра дії відомих сполук I і II в основу даного винаходу було покладено завдання розробити склад сумішей, які при зниженні загальної кількості застосовуваних для обробки діючих речовин мали б більш ефективну дію проти шкідливих грибів (синергічні суміші).

Відповідно до цього завдання були отримані суміші зазначеного вище складу. Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме, спільному чи роздільному застосуванні сполуки I і сполуки II, або при послідовному застосуванні сполук формул Ia і/або Ib і сполук II вдається помітно підвищити ефективність боротьби зі шкідливими грибами, ніж цього можна досягти тільки при роздільному застосуванні зазначених сполук, без їхньої взаємодії.

Формулою Ib подані насамперед карбамати, у яких сполучення замісників відповідає вказаному в кожному з рядків нижченаведеної таблиці:



№	X	R <sub>n</sub>
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl

I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH <sub>3</sub>
I.11	N	3-CH <sub>3</sub>
I.12	N	4-CH <sub>3</sub>
I.13	N	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.14	N	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.15	N	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.16	N	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.17	N	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.18	N	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.19	N	2-CF <sub>3</sub>
I.20	N	3-CF <sub>3</sub>
I.21	N	4-CF <sub>3</sub>
I.22	N	2,4-F <sub>2</sub>
I.23	N	2,4-Cl <sub>2</sub>
I.24	N	3,4-Cl <sub>2</sub>
I.25	N	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.26	N	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH <sub>3</sub>
I.37	CH	3-CH <sub>3</sub>
I.38	CH	4-CH <sub>3</sub>
I.39	CH	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.40	CH	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.41	CH	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.42	CH	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.43	CH	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.44	CH	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.45	CH	2-CF <sub>3</sub>
I.46	CH	3-CF <sub>3</sub>
I.47	CH	4-CF <sub>3</sub>
I.48	CH	2,4-F <sub>2</sub>
I.49	CH	2,4-Cl <sub>2</sub>
I.50	CH	3,4-Cl <sub>2</sub>
I.51	CH	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.52	CH	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>

Особливо більш прийнятними є сполуки I.12, I.23, I.32 і I.38.

Сполуки формул Ia і Ib в силу основного характеру оксимоефірної ланки мають спроможність утворювати з неорганічними або органічними кислотами чи з іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводневі кислоти, такі, як фтористий водень, хлористий водень, бромистий водень і йодистий водень, далі вугільна кислота, сірчана кислота, фосфорна кислота і азотна кислота.

Як органічні кислоти можуть розглядатися серед інших, наприклад, мурашина кислота, і алканові кислоти, такі, як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота і пропіонова кислота, а також гліколева кислота, тиоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфонові кислоти(сульфофосфати з лінійними або розгалуженими алкільними залишками з 1-20 атомами вуглецю), арилсульфонові кислоти або арилдисульфонові кислоти(ароматичні залишки, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві сульфокислотні групи), алкілфосфонові кислоти(фосфонові кислоти з лінійними або розгалуженими алкільними залишками з 1-20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти(ароматичні залишки, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві фосфорнокислотні групи),

причому алкільні, відповідно арильні залишки можуть нести ще й інші замісники, як, наприклад, п-толуолсульфонова кислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т. д.

Як іони металів можуть розглядатися насамперед іони елементів з першої по восьму побічних підгруп, насамперед хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку, а також другої головної групи, насамперед кальцію і магнію, третьої і четвертої головних груп, насамперед алюмінію, олова і свинцю. При цьому метали можуть бути подані з різною, відповідною їм валентністю.

При приготуванні сумішей доцільно застосовувати чисті діючі речовини I і II, до яких при необхідності можна домішувати інші діючі речовини, ефективні проти шкідливих грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди, чи також гербіцидні або регулюючі зростання діючі речовини або добрива.

Суміші зі сполук I і II, відповідно при їх одночасному спільному або роздільному застосуванні у такому сполученні відрізняються винятково високою ефективністю дії проти широкого спектра фітопатогенних грибів, які насамперед відносяться до класів аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони мають частково системну дію і можуть тому застосовуватися як фунгіциди для обробки листя та як ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають для боротьби з численними грибами, що уражають різноманітні культурні рослини, такі, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огірки, бобові і гарбузові), ячмінь, трави, овес, кофе, кукурудза, плодово-ягідні культури, рис, жейто, соя, виноград, пшениця, декоративні рослини, цукрова тростина, а також уражаючими насіння багатьох культур.

У першу чергу вони придатні для боротьби з наступними фітопатогенними грибами: *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Russinia* на зернових, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, види *Ustilago* на зернових і цукровій тростині, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра плісень) на полуниці, овочевих культурах, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на земляному горіци, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці і ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Alternaria* на овочевих і плодових культурах, а також види *Fusarium* і *Verticillium* на різноманітних культурах.

Крім того, вони можуть застосовуватися для захисту матеріалів (наприклад, для захисту деревини), зокрема від ураження грибом *Paecilomyces variotii*.

Сполуки I і II можуть застосовуватися для одночасної обробки спільно або роздільно чи для послідовної обробки, причому послідовність роздільного застосування зазначених сполук при такій обробці в принципі не впливає на позитивний кінцевий результат.

Сполуки I і II застосовують звичайно у співвідношенні за масою від 10:1 до 0,05:2, переважно від 5:1 до 0,05:1 і передусім від 1:1 до 0,05:1. При цьому кількість сполук I відноситься до таких сполук формул Ia або Ib чи, відповідно, до суміші сполук Ia і Ib.

Норми витрати сумішей за винаходом, насамперед при їхньому застосуванні на сільськогосподарських площах, відведених під корисні культури, в залежності від ефекту, який потрібно одержати, складають від 0,01 до 7 кг/га, переважно від 0,1 до 5 кг/га і передусім від 0,1 до 3,0 кг/га.

Норми витрати при цьому для сполук I складають від 0,01 до 2,5 кг/га, переважно від 0,05 до 2,5 кг/га і насамперед від 0,1 до 1,0 кг/га.

Норми витрати при цьому для сполук II складають відповідно від 0,01 до 10 кг/га, переважно від 0,05 до 5 кг/га і передусім від 0,05 до 2 кг/га.

При обробці насінного матеріалу норми витрати суміші складають, як правило, від 0,001 до 250 г/кг насіння, переважно від 0,01 до 100 г/кг і передусім від 0,01 до 50 г/кг.

При необхідності боротьби з фітопатогенними шкідливими грибами, що уражають рослини, роздільну або спільну обробку сполуками I і II або сумішами зі сполук I і II здійснюють обприскуванням або обпилюванням насіння, рослин або ґрунту, причому цю обробку проводять до або після посіву рослин чи до або після сходу рослин.

Із запропонованих відповідно до винаходу фунгіцидних синергічних сумішей, відповідно зі сполук I і II можуть готуватися, наприклад, призначені для безпосереднього обприскування розчини, порошки і суспензії або висококонцентровані водні, масляні чи будь-які інші суспензії, дисперсії, емульсії, масляні дисперсії, паста, препарати для обпилювання, для обпудрування або грануляти, які застосовують для обробки найрізноманітнішими методами, такими, як обприскування, дрібнокрапельне обприскування, обпилювання, обпудрування або полив. Технологія обробки і використовувані форми залежать від мети застосування, але в усіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл суміші за винаходом.

Композиції готують за звичайною методикою, наприклад, додаванням розчинників і/або носіїв. Звичайно у композиції уводять добавки інертних допоміжних засобів, таких, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхнево-активні речовини можуть використовуватися солі лужних і лужноземельних металів та амонієві солі ароматичних сульфонових кислот, наприклад, лігнінсульфонові кислоти, фенолсульфонові кислоти, нафталінсульфонові кислоти і дибутилнафталінсульфонові кислоти, а також жирних кислот, алкіл- і алкіларилсульфонати, алкілсульфати, сульфати лаурилового ефіру і жирних спиртів, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- і октадеканолів або гліколевих ефірів жирних спиртів, продукти конденсації

сульфованого нафталіну та його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфонових кислот з фенолом і формальдегідом, поліоксіетиленоктилфеноловий ефір, етоксирований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенолполігліколевий або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати жирного спирту і етиленоксиду, етоксирована рицинова олія, простий поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, ацетат полігліколевого ефіру лаурилового спирту, складні сорбітові ефіри, відпрацьований лігнінсульфітний луг або метилцелюлоза.

Порошкові препарати, препарати для обпилювання та обпудрування можуть виготовлятися шляхом змішування або спільного подрібнення сполук I і II чи суміші зі сполук I і II з твердим носієм.

Грануляти, наприклад, грануляти в оболонці, імпрегновані грануляти або гомогенні грануляти, звичайно одержують зв'язуванням діючої речовини або діючих речовин із твердим носієм. Як наповнювачі, відповідно тверді носії можуть використовуватися, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, кізельгури, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, подрібнені синтетичні речовини, а також добрива, як, наприклад, сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини і продукти рослинного походження, такі, як борошно зернових, борошно з деревної кори, деревне борошно та борошно з горіхової шкаралупи, целюлозні порошки або інші тверді носії.

Композиції містять, як правило, від 0,1 до 95мас.%, більш прийнятно от 0,5 до 90мас.% однієї зі сполук I і II, відповідно суміші зі сполук I і II. Діючі речовини застосовують при цьому зі ступенем чистоти 90-100%, переважно 95-100%(згідно зі спектром ЯМР або РХВР).

Принцип застосування сполук I і II, відповідно їхніх сумішей або відповідних композицій полягає в тому, що шкідливі гриби, середовище їхнього зростання або рослини, насіння, ґрунт, площі, матеріали чи приміщення, що потребують захисту від ураження грибами, обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші або відповідною кількістю сполук I і II при їх використанні для роздільної обробки. Таку обробку можна проводити як до, так і після ураження шкідливими грибами.

Приклад застосування

Дія проти *Botrytis cinerea*

З діючих речовин роздільно чи спільно приготували 10%-ну емульсію в суміші з 70мас.% циклогексанону, 20мас.% Nekanil® LN(Lutensol® AP6, змочувальний агент з емульгуювальною та диспергувальною дією на основі етоксированих алкілфенолів) і 10 мас.% Emulphor® EL(Emulan® EL, емульгатор на основі етоксированих жирних спиртів) та розводили водою відповідно до потрібної концентрації.

Сіянци стручкового перцю сорту "Neusiedler Ideal Elite" на стадії повністю сформованих 4-5 листків інтенсивно, до з'явлення крапель, обприскували водними суспензіями, що містили 80мас.% діючої речовини та 20мас.% емульгатора з розрахунку за сухою субстанцією. Після висихання обприскувальної рідини рослини обприскували суспензією конідій гриба *Botrytis cinerea* і поміщали при температурі 22-24°C у камеру з високою вологістю повітря. По закінченні 5 днів захворювання на необроблених контрольних рослинах досягло такого ступеня розвитку, що плями, які утворилися, покривали більшу частину листя.

Оцінку результатів робили, фіксуючи у відсотках ступінь ураження поверхні листя. На основі цих процентних показників шляхом відповідного перерахунку визначали коефіцієнти корисної дії. Коефіцієнт корисної дії (W) розраховували за формулою Еббота наступним чином:

$$W = (\beta - \alpha) \cdot 100 / \beta, \text{ де}$$

$\alpha$  відповідає ступеню ураження оброблених рослин у %, а  $\beta$  відповідає ступеню ураження необроблених(контрольних) рослин у %.

При коефіцієнті корисної дії 0 ступінь ураження оброблених рослин відповідає цьому показнику на необроблених контрольних рослинах; при коефіцієнті корисної дії 100 ураження оброблених рослин не було.

Очікувані коефіцієнти корисної дії сумішей діючих речовин розраховували за формулою Колбі [див. R.S. Colby, Weeds, 15, стор. 20-22 (1967)] і порівнювали з фактичними коефіцієнтами корисної дії.

Формула Колбі має такий вигляд:

$$E = x + y - x \cdot y / 100, \text{ де}$$

E означає очікуваний коефіцієнт корисної дії, виражений у % стосовно необробленого контролю, при використанні суміші з діючих речовин A і B у концентраціях a і b;

x означає коефіцієнт корисної дії, виражений у % стосовно необробленого контролю, при використанні діючої речовини A у концентрації a;

y означає коефіцієнт корисної дії, виражений у % стосовно необробленого контролю, при використанні діючої речовини B у концентрації b.

Дія проти *Botrytis cinerea*(сіра плісень)

Сіянци стручкового перцю(сорт "Neusiedler Ideal Elite") на стадії сформованих 4-5 листків інтенсивно, до з'явлення крапель, обприскували композицією діючих речовин. Після висихання обприскувальної рідини рослини обприскували суспензією конідій гриба *Botrytis cinerea* і протягом 5 днів витримували при температурі 22-24°C в умовах високої вологості повітря. Оцінку результатів робили візуально.