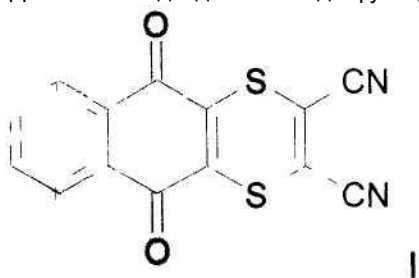
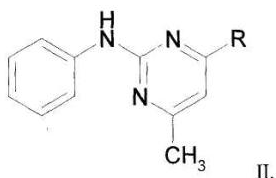


Даний винахід відноситься до фунгіцидних сумішей, які містять А) сполуку формули I



та

В) похідну піримідину формули II,



у якій R означає метил, циклопропіл або 1-пропініл, в синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби з фітопатогенними грибами сумішами сполук формул I та II і до використання сполук формул I та II для одержання подібних сумішей.

Сполуки формули I (загальноприйнята назва: дитіанон), а також спосіб їх одержання описані в GB-A 857 383.

Сполуки формули II, їх одержання і їх активність проти фітопатогенних грибів також відомі із наступних літературних джерел:

Сполука №	R	Загальноприйнята назва	Джерела
II-1	метил	піриметаніл	DD-A 151 404
II-2	циклопропіл	ципродініл	EP-A 310 550
II-3	1-пропініл	мепаніпірим	EP-A 224 339

Приймаючи до уваги зниження норм витрати і розширення спектру дії відомих сполук завданням, що лежить в основі даного винаходу було розроблення сумішей, які при зниженій загальній кількості діючих речовин, що використовуються, поліпшують дію проти фітопатогенних грибів (синергічні суміші).

Відповідно до цього були розроблені вищенаведені суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному спільному або роздільному використанні сполук I та II або при використанні сполук I та II послідовно можна краще боротися з фітопатогенними грибами, ніж окремими сполуками.

Звичайно використовуються суміші сполуки I з одним похідним піримідину II. Однак, перевагу можна віддати суміші сполуки I з двома або більше похідними піримідину II.

Особливо кращі сполуки II-1 та II-2.

Сполуки II-1 - II-3 внаслідок їх основного характеру можуть утворювати солі або адукти з органічними або неорганічними кислотами або з іонами металів.

Прикладами для неорганічних кислот при цьому є галогенводневі кислоти, такі як фторводнева, хлорводнева, бромводнева і йодводнева кислота, сірчана кислота, фосфорна кислота, вугільна кислота і азотна кислота.

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота і алканові кислоти, такі як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота і пропіонова кислота, а також гліколієва кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, янтарна кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з нерозгалуженими і розгалуженими алкільними залишками з атомами вуглецю від 1 до 20), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні залишки, такі як феніл і нафтил, які мають одну або дві сульфокислотні групи), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкільними залишками з від 1 до 20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні залишки, такі як феніл і нафтил, які мають один або два фосфоновокислотних залишки), причому алкільні, відповідно арильні залишки можуть мати інші замісники, наприклад, п-толуол сульфокислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксибензойна кислота і т.д.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів другої головної групи, зокрема, кальцію або магнію, третьої і четвертої груп, зокрема, алюмінію, олова і свинцю, а також першої - восьмої побічних груп, зокрема, хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку та інші, особливо кращі іони металів елементів побічних груп четвертого періоду. Метали можуть при цьому проявляти різну, властиву їм валентність.

Краще для одержання сумішей використовувати чисті речовини I та II, до яких можуть бути домішані інші діючі речовини проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, наприклад, інсектів, павукоподібних або нематодів, або гербіцидні, що регулюють ріст діючі речовини або добрива.

Суміші із сполук I та II, відповідно, сполук I та II, які використовуються одночасно, спільно або окремо, характеризуються прекрасною дією проти широкого спектру фітопатогенних грибів, зокрема із класу

аскомицетів, базидіоміцетів, фікомицетів і дейтероміцетів. Вони мають частково системну активність і тому можуть використовуватися також як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з великою кількістю грибів на різних культурних рослинах, таких як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові і гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, сахарний очерет а також багато іншого насіння.

Зокрема, вони придатні для боротьби з наступними фітопатогенними грибами: *Erysiphe graminis* (дійсна борошниста роса) на зернових культурах, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Russinia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, *Ustilago*-Arten на зернових і сахарному очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуниці, овочевих, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці і ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на хмелі і гарбузових, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Сполуки I та II можуть вноситися одночасно, а саме спільно або роздільно, або послідовно один за одним, причому послідовність при роздільному використанні загалом не впливає на успіх обробки.

Сполуки I та II звичайно використовуються в масовому відношенні від 10:1 до 1:100, зокрема, від 1:1 до 1:10, краще від 1:1 до 1:5.

Норми витрати сполуки I складають, як правило, від 5 до 2000 г/га, краще від 10 до 1000 г/га, особливо краще від 50 до 750 г/га.

Норми витрати сумішей згідно винаходу в залежності від бажаного ефекту для сполук II складають від 5 до 500 г/га, краще від 50 до 500 г/га, особливо краще від 50 до 200 г/га.

При обробці посівного зерна використовують норми витрати суміші від 0,001 до 1 г/кг посівного зерна, краще від 0,01 до 0,5 г/кг, зокрема від 0,01 до 0,1 г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окрему або спільну обробку сполуками I та II або сумішами із сполук I та II здійснюють шляхом обприскування або обпилення насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин або перед або після того, як рослини зійшли.

Фунгіцидні синергічні суміші згідно винаходу, відповідно сполуки I та II можуть бути приготовлені, наприклад, у формі розчинів, що призначені для безпосереднього обприскування, порошоків або суспензій або в формі висококонцентрованих водних, масляних або яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилення, препаратів для опудрення або гранулятів і можуть використовуватися шляхом обприскування, дрібнокапельного обприскування, обпилення, опудрення або поливу. Технологія обробки і форми, що використовуються залежать від мети використання, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей згідно винаходу.

Препаративні форми одержують відомим чином, наприклад, добавкою розчинників і/або наповнювачів. До препаративних форм примішують звичайно додаткові інертні агенти, такі, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- і октадеканолів або глікольефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил-, октил-або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати спирту жирного ряду - етиленоксиду, етоксильована касторова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луґи або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення і опудрення можна одержати за допомогою змішування або спільного розмелу сполук I та II або сумішей із сполук I та II з твердим наповнювачем.

Гранулат (наприклад покритий, просочений або гомогенний) одержують звичайно за допомогою сполуки діючої речовини або діючих речовин з твердим наповнювачем.

Як наповнювачі, відповідно, тверді носії служать, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмелені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як наприклад, борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95 мас. %, краще від 0,5 до 90 мас. % однієї із сполук I та II, відповідно, суміші із сполук I та II. Діючі речовини використовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, краще від 95% до 100% (за спектром ЯМР або ВЕРХ).

Використання сполук I та II, відповідно, сумішей із сполук I та II або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їх простір зростання (біотоп) або рослини, що підлягають захисту від них, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполук I та II при роздільному внесенні.

Обробка може здійснюватися перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Приклади таких препаративних форм, що містять діючі речовини, є наступні:

I. розчин із 90 масових частин діючої речовини і 10 масових частин N-метилпіролідону, який придатний для використання в формі найдрібніших крапель;

II. суміш із 20 масових частин діючих речовини, 80 масових частин ксилолу, 10 масових частин продукту приєднання від 8 до 10 моль етиленоксиду до 1 моль N-моноетаноламіну масляної кислоти, 5 масових частин кальцієвої солі додецил бензол сульфокислоти, 5 масових частин продукту приєднання 40 моль етиленоксиду до 1 моль касторової олії, тонким розподілом розчину у воді одержують дисперсію;

III. водна дисперсія із 20 масових частин діючих речовин, 40 масових частин циклогексанону, 30 масових частин ізобутанолу, 20 масових частин продукту приєднання 40 моль етиленоксиду до 1 моль касторової олії;

IV. водна дисперсія із 20 масових частин діючих речовин, 25 масових частин циклогексанону, 65 масових частин фракції мінеральної олії з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10 масових частин продукту приєднання 40 моль етиленоксиду до 1 моль касторової олії;

V. подрібнена в молотковому млині суміш із 80 масових частин діючих речовин, 3 масових частин натрієвої солі діізобутилнафталін-1-сульфокислоти, 10 масових частин натрієвої солі лігнінсульфокислоти із сульфитного відпрацьованого лугу і 7 масових частин порошкового силікагелю; тонким розподілом суміші у воді одержують розчин для обприскування;

VI. тонка суміш із 3 масових частин діючих речовин, 97 масових частин тонкого каоліну; цей засіб розпилення містить 3 масових % діючої речовини;

VII. тонка суміш із 30 масових частин діючих речовин, 92 масових частин порошкоподібного силікагелю і 8 масових частин парафінового масла, що наприскано на поверхню цього ж силікагелю; ця суміш дає діючій речовині гарну адгезію;

VIII. стабільна водна дисперсія із 40 масових частин діючих речовин, 10 масових частин натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини і формальдегіду, 2 масових частин силікагелю і 48 масових частин води, яка далі може бути розбавленою;

IX. стабільна масляна дисперсія із 20 масових частин діючої речовин, 2 масових частин кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 8 масових частин простого полігліколевого ефіру жирної кислоти, 20 масових частин натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини і формальдегіду і 88 масових частин парафінового мінерального масла.

Фунгіцидну дію сполук і сумішей згідно винаходу можна показати за допомогою наступних тестів.

Діючі речовини підготовляють окремо або разом як основний розчин із 0,25 мас. % діючої речовини в ацетоні або в диметилсульфоксиді. До цього розчину додають 1 мас. % емульгатора Uniperol® EL (змочувальний агент з емульгуючою і диспергуючою дією на базі алкілфенолів) і розводять водою відповідно з бажаною концентрацією.

Приклад використання: ефективність проти плямистості томатів, що викликана *Alternaria solani*

Листки вирощених в горшках рослин сорту "великі м'ясисті томати St. Pierre" обприскують водною суспензією в нижченаведеній концентрації до утворення крапель. Наступного дня листки інфікують водною суспензією спор *Alternaria solani* у 2 % розчині біосолоду з густиною $0,17 \cdot 10^6$ спор/мл. Після цього рослини поміщають в камеру, яка насичена водяним паром при температурі від 20 до 22°C. Через 5 днів плямистість на необроблених, але інфікованих рослинах розвилася настільки, що ураження можна було встановити в %.

Оцінку здійснюють встановленням ураженої поверхні листків у відсотках. Ці значення відсотків перераховують в ефективність.

Ефективність (W) розраховується за формулою Аббота наступним чином:

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

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин в % і

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин в %.

При ефективності, що дорівнює 0, ураження оброблених рослин відповідає ефективності необроблених контрольних рослин; при ефективності, що дорівнює 100, оброблені рослини не мають ураження.

Очікувана ефективність сумішей діючих речовин визначається за формулою Колбі [див. публікацію R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнюється з встановленою ефективністю.

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

E очікувана ефективність, що виражена в % необробленого контролю, при використанні сумішей із діючих речовин А та Б з концентраціями а та б.

x ефективність, що виражена в % необробленого контролю, при використанні діючої речовини А з концентрацією а.

y ефективність, що виражена в % необробленого контролю, при використанні діючої речовини Б з концентрацією б.

Таблица А

Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування [част./млн.]	Ефективність в % необробленого контролю
1	контроль (необроблений)	(72 % ураження)	0
2	I (дитіанон)	63	86
		31	79
		16	65
		8	44

3	II-1 (піримітаніл)	63 31 16 8	0 0 0 0
4	II-2 ципродініл	63 16 8	86 72 44

Таблиця В

Суміші згідно винаходу

Приклад	Концентрація діючої речовини Співвідношення суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
5	I + II-1 63 + 8 част/млн. 8:1	100	86
6	I + II-1 31 + 31 част/млн. 1:1	99	79
7	I + II-1 16 + 16 част/млн. 1:1	93	65
8	I + II-1 8 + 63 част/млн.. 1:8	100	44
9	I + II-2 63 + 8 част/млн.. 8:1	100	92
10	I + II-2 16 + 16 част/млн.. 1:1	100	90
11	I + II-2 8 + 8 част/млн.. 1:1	100	69
12	I + II-2 8 + 63 част/млн.. 1:8	100	92

*) розрахована за формулою Колбі
ефективність

Із результатів дослідів випливає, що встановлена ефективність у всіх співвідношеннях суміші вища, ніж попередньо розрахована за формулою Колбі ефективність.