



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57789 (13) C2

(51) 7 A01N47/24,37/50,37/06

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

(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННИМИ ГРИБАМИ

1

2

(21) 99127020

(22) 13 05 1998

(24) 15 07 2003

(86) PCT/EP98/02820, 13 05 1998

(31) 197 21 401 0

(32) 22 05 1997

(33) DE

(31) 197 21 402 9

(32) 22 05 1997

(33) DE

(46) 15 07 2003, Бюл. №7, 2003 р

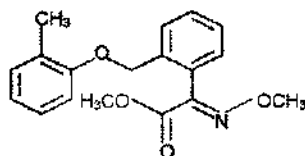
(72) Шельбергер Клаус, DE, Шерер Марія, DE,
Заутер Хуберт, DE, Мюллер Бернд, DE, Бірнер
Еріх, DE, Лесндеркер Іоахім, DE, Аммерманн Ебе-
рхард, DE, Лоренц Гізела, DE, Штратманн Зігфрід,
DE, Саур Рейнхольд, DE

(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

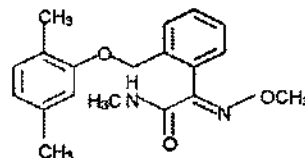
(56) WO 98011258 A, 18 01 1998

WO 9740688 A, 6 11 1997

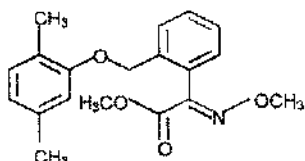
WO 9801033 A, 15 01 1998

(57) 1 Фунгіцидна суміш, яка містить у синергети-
чно ефективній кількості похідне фенілбензильно-
го ефіру формули I а, I б або I в

I а,

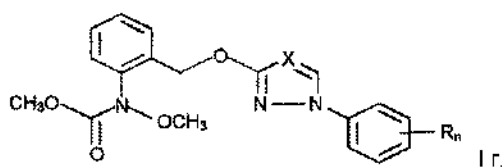


I б,

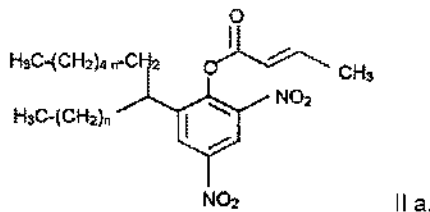


I в

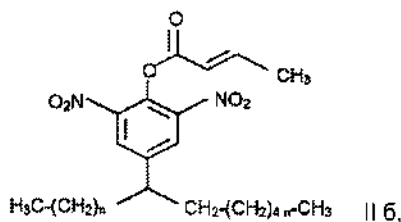
і/або карбамат формули I г



в якій X означає CH і N, n дорівнює 0, 1 або 2 і R означає галоген, C₁-C₄-алкіл і C₁-C₄-галогеналкіл, причому радикали R можуть бути різними, якщо n дорівнює 2, одну з його солей або один із його аддуктів, а також похідне динітрофенолу формули II а та/або II б



II а,



II б,

де n дорівнює 0, 1 або 2

2 Фунгіцидна суміш за п 1, яка відрізняється тим, що масове співвідношення сполуку I, її солі або аддукту до сполуку II становить 10:1 до 0,01:1

3 Спосіб боротьби з фітопатогенними грибами, який відрізняється тим, що фітопатогенні гриби, їхній простір розвитку (біотоп) або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або помешкання, які потребують захисту від них, обробляють сполукою формули I, однією з її солей або одним із її аддуктів відповідно до п 1 і сполукою формули II за п 1

4 Спосіб за п 3, який відрізняється тим, що сполуку I і сполуку II за п 1 застосовують одночасно, а саме - спільно або окремо, або послідовно

5 Спосіб за п 3 або 4, який відрізняється тим, що сполуку I за п 1 застосовують у кількості від 0,01 до 2, 5 кг/га

(13) C2

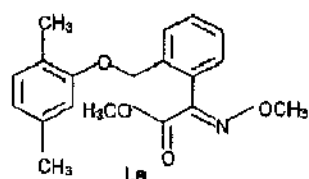
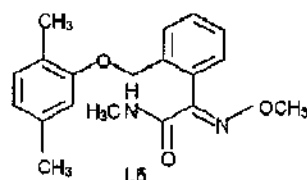
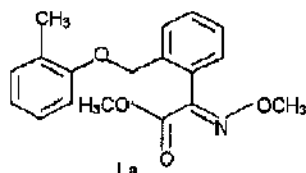
(11) 57789

(19) UA

6 Спосіб за пп 3-5, який відрізняється тим, що сполуку II за п 1 застосовують у кількості від 0,01

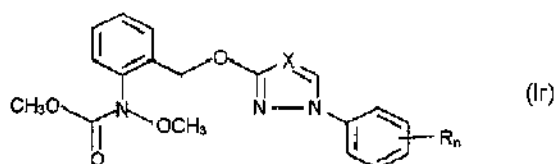
до 10 кг/га

Даний винахід стосується фунгіцидної суміші, яка містить у синергетично ефективній кількості а) 1) похідне фенілбензильового ефіру формули I.a, I.b або I.v,



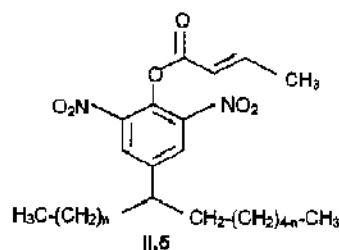
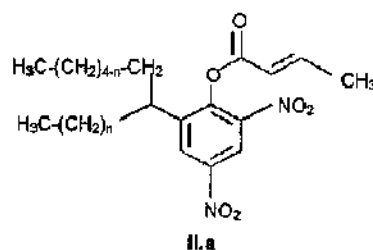
і/або

а) 2) карбамат формули Iг,



в якій X означає CH і N, n дорівнює 0, 1 або 2 і R позначає галоген, C₁-C₄-алкіл і C₁-C₄-галогеналкіл, причому радикали R можуть бути різноманітними, якщо n дорівнює 2, одну з його солей або один із його аддуктів а також

б) похідне динітрофенолу формули II.a або II.b



в якій n дорівнює 0, 1 або 2

Крім того, винахід стосується способу боротьби з фітопатогенними грибами за допомогою сумішей сполук I (I.a, I.b, відповідно, I.v) і сполук II (II.a відповідно, II.b) і застосування сполуки I і сполуки II для одержання подібних сумішей

Сполуки формули I а-в, їхнє одержання і їхня активність щодо фітопатогенних грибів відомі з публікацій (EP-A 253213, EP-A 254426, EP-A 398692)

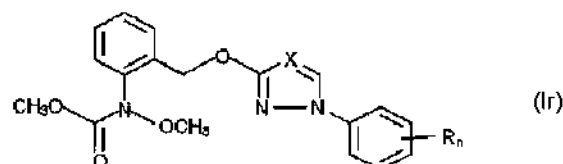
Сполуки формули Iг, їхнє одержання і їхня активність щодо фітопатогенних грибів відомі із заявок WO-A 93/15046, WO-A 96/01256 і WO-A 96/01258

Також відома суміш сполук II (II.a і II.b) (загальновідома назва дінокап), їхнє одержання і їхня активність щодо фітопатогенних грибів і павукоподібних (US-A 2526660, US-A 2810767)

Через зниження норм витрати і розширення спектра дії відомих сполук I і II завданням винаходу є розроблення таких сумішей, при яких поряд із зниженою загальною кількістю застосовуваних діючих речовин забезпечується підвищена ефективність проти фітопатогенних грибів (синергетичні суміші)

Відповідно до цього було розроблено вищеписані суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме, роздільному або спільному застосуванні сполуки I і сполуки II або при послідовному застосуванні сполуки I і сполуку II можна ефективніше боротися з фітопатогенними грибами, ніж при застосуванні сполук окремо

Формула Iг представляє, зокрема, карбамати, в яких сполучення замісників відповідає одному ряду нижченаведеної таблиці



Таблиця 1

Nr	X	Rn
I 1	N	2-F
I 2	N	3-F
I 3	N	4-F
I 4	N	2-Cl

Продовження таблиці 1

Nr	X	Rn
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 ₃
I 11	N	3-CH ₃
I 12	N	4-CH ₃
I 13	N	2-CH ₂ CH ₃
I 14	N	3-CH ₂ CH ₃
I 15	N	4-CH ₂ CH ₃
I 16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I 17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I 18	N	4-CH(CH ₃) ₂
I 19	N	2-CF ₃
I 20	N	3-CF ₃
I 21	N	4-CF ₃
I 22	N	2,4-F ₂
I 23	N	2,4-Cl ₂
I 24	N	3,4-Cl ₂
I 25	N	2-Cl, 4-CH ₃
I 26	N	3-Cl, 4-CH ₃
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 ₃
I 37	CH	3-CH ₃
I 38	CH	4-CH ₃
I 39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I 40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I 41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I 42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I 43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I 44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I 45	CH	2-CF ₃
I 46	CH	3-CF ₃
I 47	CH	4-CF ₃
I 48	CH	2,4-F ₂
I 49	CH	2,4-Cl ₂
I 50	CH	3,4-Cl ₂
I 51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I 52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Особливо кращі сполуки I 12, I 23, I 32 і I 38

При одержанні сумішей застосовують бажано чисті діючі речовини I і II, до яких можна домішувати інші діючі речовини проти фітопатогенних грибів або проти інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди або ж гербіцидні або росторегулювальні діючі речовини або добрива

Суміші із сполук I і II, відповідно, сполуки I і II, застосовувати одночасно, спільно або окремо, відрізняються чудовою дією проти широкого спектра

фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтеромицетів. Вони можуть мати частково системну активність і тому можуть застосовуватися також і як листяні і як ґрунтові фунгіциди

Особливе значення вони мають у боротьбі з великою кількістю грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, опрікові, бобові, томати, картопля і гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, цукрова тростина, а також велика кількість насіння

Зокрема, вони придатні для боротьби з такими фітопатогенними грибами *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових культурах, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Rhizoctonia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, *Ustilago-Arten* на зернових і цукровій тростині, *Venturia inaequalis* (парші) 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 й опріках, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*

Вони придатні, крім того, для захисту матеріалів (наприклад, захисту деревини), наприклад проти *Raecilomyces varioti*

Сполуки I і II можуть вноситися одночасно, а саме спільно або окремо, або послідовно один за одним, причому послідовність при роздільному застосуванні загалом не справляє впливу на ефективність оброблення

Сполуки I і II зазвичай застосовуються у масовому співвідношенні від 10:1 до 0,01:1, бажано 5:1 до 0,05:1, зокрема 1:1 до 0,05:1

Норми витрати сумішей за винаходом становлять, насамперед, на сільськогосподарських культурах, залежно від бажаного ефекту від 0,01 до 8 кг/га, бажано 0,1 до 5 кг/га, зокрема 0,5 до 3,0 кг/га

Норми витрати становлять при цьому для сполук I від 0,01 до 2,5 кг/га, бажано від 0,05 до 2,5 кг/га, зокрема 0,05 до 1,0 кг/га

Норми витрати для сполук II становлять відповідно від 0,01 до 10 кг/га, бажано 0,05 до 5 кг/га, зокрема 0,1 до 2,0 кг/га

Під час оброблення посівного зерна застосовують норми витрати суміші від 0,001 до 250 г/кг посівного зерна, бажано 0,01 до 100 г/кг, зокрема 0,01 до 50 г/кг

У боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах проводять окреме або спільне оброблення сполуками I і II або сумішами із сполук I і II шляхом обприскування або запилення насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин

або перед або після сходу рослин

Фунгіцидні синергетичні суміші за винаходом, відповідно сполуки I і II можуть готуватися, наприклад, у формі призначених для безпосереднього обприскування розчинів, порошків або суспензій або у формі висококонцентрованих водних, масляних або яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для обпудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання або поливу. Технологія оброблення і використовувані форми залежать від мети застосування, але в усіх випадках слід забезпечити максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за винаходом.

Препаративні форми одержують відомим чином, наприклад, добавкою розчинників і/або наповнювачів. До препаративних форм домішують зазвичай інертні добавки, такі, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхово-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 октадеканолей або глікольєфірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксикований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксикована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфатні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення й обпудрювання можна одержати за допомогою змішання або спільного розмелу сполук I і II або сумішей із сполук I і II із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад покритий, просочений або гомогенний) одержують зазвичай за допомогою сполуки діючої речовини або діючих речовин із твердим наповнювачем.

Як наповнювачі, відповідно, твердих носіїв 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 мука зернових культур, мука деревної кори, деревна мука і мука горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять загалом 0,1 до 95мас % бажано 0,5 до 90мас % сполук I або II, відповідно, суміші із сполук I або II. Діючі речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, бажано 95% до 100% (за спектром ЯМР і HPLC, високоефективної рідинної хроматографії).

Застосування сполук I або II, сумішей або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їхній простір зростання або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або помешкання, які потребують захисту від них, обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполуками I і II при роздільному внесенні.

Оброблення може здійснюватися перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Приклад застосування

Синергетичну дію сумішей за винаходом можна показати на таких дослідках.

Діючі речовини підготовляються окремо або спільно у вигляді 10-ої емульсії в суміші з 70мас % циклогексанону, 20мас % неканілу Nekanil® LN (Lutensol® AP6, змочувальний агент з емульгувальною і диспергувальною дією на базі етоксикованих алкілфенолів) і 10мас % емульфору Emulphor® EL (Emulan® EL, емульгатор на базі етоксикованих спиртів жирного ряду) і розбавляють водою відповідно з бажаною концентрацією.

Приклад 1

Ефективність проти борошнистої роси пшениці

Листя вирощених у горщиках паростків пшениці сорту «Fruhgold» спочатку обприскують до утворення крапель водною композицією діючих речовин, приготовленої з 10% діючої речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора і 24 години після підсихання наприклад композиції обпилюють спорами борошнистої роси пшениці (*Erysiphe graminis forma specialis tritici*). Після цього оброблені в такий спосіб рослини поміщають у теплицю при температурі 20 і 24°C і відносної вологості 70 до 90%. Через 7 днів візуально в % визначають ступінь ураження всієї поверхні листя.

Оцінювання проводили шляхом визначення уражених поверхонь листя у відсотках. Ці процентні значення перераховують у ефективність. Ефективність (W) визначають за формулою Аббота

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

в якій

α відповідає ураженню грибами на оброблених рослинах у % і

β відповідає ураженню грибами на необроблених (контрольних) рослинах у %

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

Очікувану ефективність сумішей діючих речовин визначали за формулою Колбі [R S Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнювали з встановленою ефективністю.

формула Колбі $E = x + y - x \cdot y / 100$

Е очікувана ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні суміші діювих речовин А і Б з концентраціями а, відповідно, б

х ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування діювої речовини А з концентрацією а

у ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування діювої речовини Б з концентрацією б

Результати ефективності проти борошнистої роси пшениці

впливають із нижченаведених таблиць

Таблиця 2

Прик	Діюва речовина	Концентрація діювої речовини в розчині для обприскування в част /млн	Ефективність у % необробленого контролю
1V	Контроль (необроб)	(100 % ураження)	0
2V	Ia	0,6 0,3	0 0
3V	Iб	0,6 0,3	15 15
4V	Сполука I 32 (Iг)	0,63 0,31	75 40

5V	IIa	12,5	10
		6,3	0
		3,1	0

Таблиця 3

Прик	Суміш за винаходом	Спостережувана ефективність	Розрахована ефективність *)
6	0,6част /млн Ia + 12,5част /млн IIa	40	10
7	0,3част /млн Ia + 12част /млн IIa	40	10
8	0,6част /млн Iб + 12,5част /млн IIa	85	23,5
9	0,3част /млн Iб + 12,5част /млн IIa	80	23,5
10	0,63част /млн Iг + 6,3част /млн IIa	95	75
11	0,31част /млн Iг + 3,1част /млн IIa	80	40

*) розраховано за формулою Колбі

Із результатів дослідів випливає, що спостережувана ефективність у всіх співвідношеннях суміші стоїть вище, ніж попередньо розрахована ефективність