



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58560 (13) C2

(51) 7 A01N37/50, C07C251/38, 43/20

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

(54) ФУНГЦИДНА СУМІШ, СПОСІБ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННИМИ ГРИБАМИ ТА ЗАСІБ

1

2

(21) 99127243

(22) 18 05 1998

(24) 15 08 2003

(86) PCT/EP98/02914, 18 05 1998

(31) 197 22 656 6

(32) 30 05 1997

(33) DE

(46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р

(72) Шельбергер Клаус, DE, Шерер Марія, DE, Заур Рейнхольд, DE, Заутер Хуберт, DE, Бірнер Еріх, DE, Леєндекер Іоакім, DE, Хампель Манфред, DE, Аммерманн Еберхард, DE, Лоренц Гізела, DE, Штратман Зігфрід, DE

(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

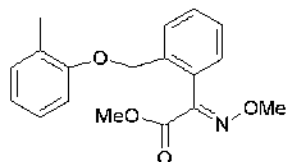
(56) FR 2742633 A, 27 06 1997

WO 9603047 A, 8 02 1996

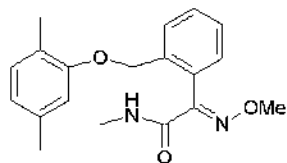
WO 9742821 A, 20 10 1997

(57) 1 Фунгіцидна суміш, яка містить у синергетично ефективній кількості

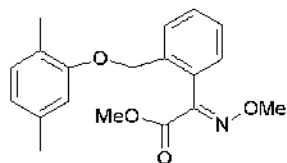
а) похідне фенілбензилового ефіру формули Ia, Ib або Iv



Ia,



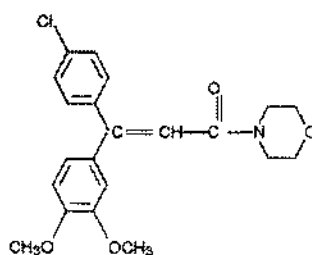
Ib,



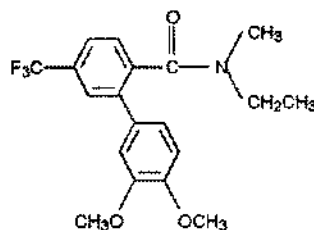
Iv,

а також

б) амід карбонової кислоти II, вибраний із групи, яка включає сполуки IIa і IIб



(IIa),



(IIb)

2 Фунгіцидна суміш за п 1, яка містить амід карбонової кислоти IIa

3 Фунгіцидна суміш за п 1, яка містить амід карбонової кислоти IIб

4 Фунгіцидна суміш за п 1, яка відрізняється тим, що масове співвідношення сполуки I до сполуки II становить 20:1 до 0,1:2

5 Спосіб боротьби з фітопатогенними грибами, який відрізняється тим, що фітопатогенні гриби, їхній простір зростання або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або помешкання, які потребують захисту від них, обробляють однією сполукою I за п 1 і сполукою II за п 1

6 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що сполуку I за п 1 і сполуку II за п 1 вносять одночасно спільно або роздільно або послідовно

7 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що фітопатогенні гриби, їхній простір зростання або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або помешкання, які потребують захисту від них, обробляють сполукою I за п 1 у кількості 0,01 до 0,5 кг/га

8 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що фітопатогенні гриби, їхній простір зростання або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або помешкання, які потребують захисту від них,

(13) C2

(11) 58560

(19) UA

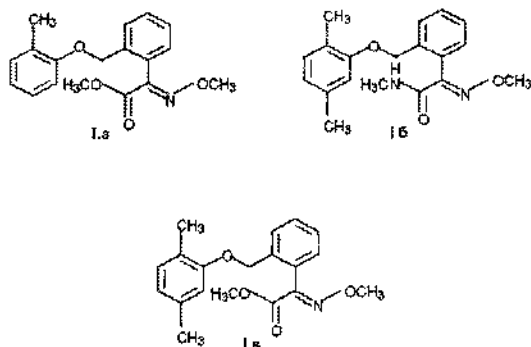
обробляють сполукою II за п 1 у кількості 0,05 до 1 кг/га

9 Засіб за п 1, який складається із двох частин, причому одна частина містить сполуку формули I

за п 1 у твердому або рідкому носії й інша частина містить сполуку формули II за п 1 у твердому або рідкому носії

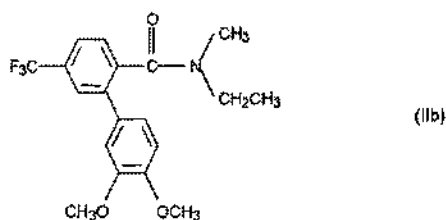
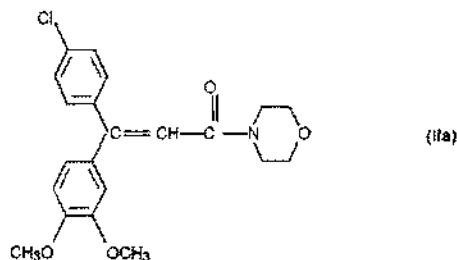
Винахід стосується фунгіцидної суміші, яка містить у синергетично ефективній кількості

а) похідне фенілбензильового ефіру формули I a, I б або I в,



а також

б) амід карбонової кислоти II, вибраний із групи, яка включає сполуки II a і II б



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

Сполуки формули I, їхнє одержання і їхня активність проти фітопатогенних грибів відомі з літературних джерел (EP-A 253213, EP-A 254426, EP-A 398692)

Також відомі амід карбонової кислоти II [II a загальноприйнята назва диметоморф, Dimethomorph, EP-A 120321, II б запропонована назва флуметофен, Flumetover, AGROW Nr 243, 22 (1995)], їхнє одержання і їхня активність проти фітопатогенних грибів

Беручи до уваги зниження норм витрати і роз-

ширення спектра дії відомих сполук в основу даного винаходу покладено завдання розроблення сумішей, які поряд із зниженою загальною кількістю застосовуваних дійових речовин мають більш високу активність проти фітопатогенних грибів (суміші із синергетичним ефектом)

Відповідно до цього було розроблено вищевказані суміші Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме спільному або роздільному застосуванні сполуки I і сполуки II або при послідовному застосуванні сполуки I і сполуки II боротьба з фітопатогенними грибами ефективніша, ніж при застосуванні сполук окремо

Сполуки I і II унаслідок їхнього основного характеру спроможні утворювати солі або аддукти з неорганічними або органічними кислотами або іонами металів

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводнева кислота, така, як фтороводнева, хлороводнева, бромводнева або фтороводнева кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота й азотна кислота

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота, вугільна кислота й алканові кислоти, такі, як оцтова, трифтороцтова, трихлороцтова і пропіонова кислоти, а також гліколева кислота, тиоцанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з лінійними або розгалуженими алкіловими радикалами з 1 до 20 атомами вуглецю), арилсульфокислоти або арипдисульфокислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, які несуть одну або дві групи сульфокислот), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з лінійними або розгалуженими алкільними радикалами з 1 до 20 атомами вуглецю), арипфосфонові кислоти або арипдифосфонові кислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, які несуть один або два радикали фосфонові кислоти), причому алкільні, відповідно, арильні радикали можуть нести інші замісники, наприклад, п-толуолсульфокислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксибензойна кислота і т п

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів другої головної групи, насамперед, кальцій і магній, третьої і четвертої головних груп, зокрема, алюміній, олово і свинець, а також першої до восьмої підгруп, насамперед, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк, і т п Метали можуть бути в разі потреби з різноманітною, властивою їм валентністю

Під час одержання сумішей застосовують бажано чисті дійові речовини I і II, до яких можна домішувати інші дійові речовини проти фітопатогенних грибів або проти інших шкідників, таких, як

комахи, павукоподібні або нематоди або ж гербіциди або росторегулятори діючі речовини або добрива

Суміші із сполук I і II, відповідно, сполуки I і II, застосовувані одночасно, спільно або окремо, відрізняються чудовою дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікомицетів і дейтероміцетів. Вони можуть мати частково системну активність і тому можуть застосовуватися також і як листяні і як ґрунтові фунгіциди

Особливе значення вони мають при боротьбі з великою кількістю грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, 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, *Pynculana oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на хмелі й огірках, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*

Крім того, вони придатні для захисту матеріалів (наприклад, захисту деревини), наприклад проти *Raecilomyces variotii*

Сполуки I і II можуть вноситися одночасно, а саме спільно або роздільно, 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 20:1 до 0,005:1, бажано від 10:1 до 0,01:1, зокрема від 5:1 до 0,2:1

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

При цьому норми витрати сполук I становлять від 0,01 до 0,5 кг/га, бажано від 0,05 до 0,5 кг/га, зокрема 0,05 до 0,3 кг/га

Норми витрати сполук II становлять від 0,005 до 1 кг/га, бажано від 0,1 до 0,5 кг/га, зокрема 0,1 до 0,3 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 окремо або спільне оброблення сполуками I і II або сумішами з сполук I і II здійснюють шляхом обприскування або запилення насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин або перед або після сходження рослин

Фунгіцидні синергетичні суміші за винаходом, відповідно сполуки I і II можуть готуватися, наприклад, у формі призначених для безпосередньо обприскуваних розчинів, порошоків або суспензій або у формі високонцентрованих водних, масляних або яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для облудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, облудрювання 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 гліколейфірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфоного нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетилепокси-тилфенольний ефір, етоксирований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксіпропілен, полігліколейфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфатні відпрацьовані луги або метилцелюлоза

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

Грануляти (наприклад покритий, просочений або гомогенний) одержують зазвичай за допомогою сполук діючої речовини або діючих речовин із твердим наповнювачем

Як наповнювачі, відповідно, твердих носіїв служать, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікатгель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болос, лес, глина, допоміг, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмелені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амо-

ню, нітрати амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як наприклад мука зернових культур, мука деревної кори, деревна мука і мука горіхової шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі

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

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

Оброблення може здійснюватися перед або після ураження фітопатогенними грибами

Приклад застосування

Синергетичну ефективність сумішей за винаходом можна показати на таких дослідах

Дійові речовини окремо або спільно застосовуються у вигляді 10%-ної емульсії суміші з 63мас % циклогексанону і 27мас % емульгатора і розбавляються водою відповідно з бажаною концентрацією

Приклад застосування 1 - ефективність проти *Phytophthora infestans* на помідорах

Листя вирощених у горщиках рослин сорту "Оголе Fleischtomate" (крупні м'ясисті помідори) обприскували до утворення крапель водною суспензією, приготовленою з вихідного розчину, який містить 10% дійової речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Наступного дня листя інфікували водною суспензією зооспор *Phytophthora*

infestans. Після цього рослини поміщали в насичену водним паром камеру при температурі між 16 і 18°C. Через 6 днів на необроблених, проте інфікованих рослинах фітофтороз розвився настільки сильно, що ураження можна було встановити візуально в %

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

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

в якій

α - відповідає ураженню грибами оброблених рослин у % і

β - відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин 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 дійової речовини визначали за формулою Колбі [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнювали із встановленою ефективністю

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

E - очікувана ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні суміші з дійових речовин A і B з концентраціями a і b

x - ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування дійової речовини A з концентрацією a

y - ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування дійової речовини B із концентрацією b

Результати можна бачити в нижченаведених таблицях 2 і 3

Таблиця 2

Приклад	Дійова речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування в част /млн	Ефективність у % необробленого контролю
1V	Контроль (необроблений)	(100% ураження)	0
2V	I a	1 25 0 31	20 0
3V	I б	0 08	0
4V	II а=диметоморф	1 25 0 31 0 08	80 40 40
5V	II б=флуметовер	1 25 0 31 0 08	10 0 0

Таблиця 3

Суміш за винаходом	Спостережувана ефективність	Розрахована ефективність ^{*)}
1,25част /млн Ia+1,25част /млн IIa (суміш 1 1)	95	84
0,31част /млн IIa+0,31част /млн IIa (суміш 1 1)	70	40
1,25част /млн Ia + 1,25 част,/млн IIб (суміш 1 1)	75	28
0,31 част /млн Ia+0,31част /млн IIб (суміш 1 1)	40	0
0,08част /млн Iб+0,08част /млн IIa) (суміш 1 1)	90	76
0,08 част /млн Iб+0,08част /млн IIб (суміш 1 1)	95	60

^{*)} розраховано за формулою Колбі

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