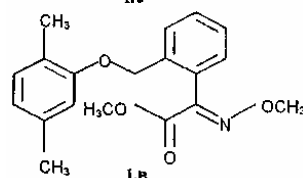
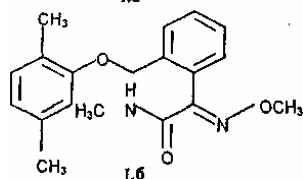
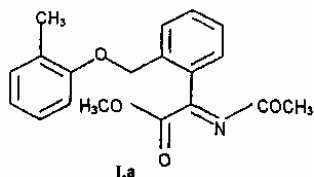


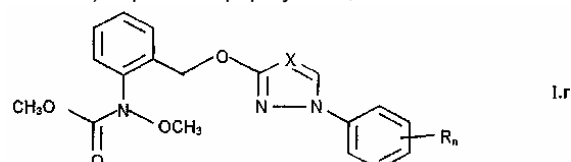
Винахід стосується фунгіцидної суміші, яка містить у синергетично ефективній кількості

а. 1) похідне фенілбензилового ефіру формули I.a, I.б або I.в,



або

а. 1) карбамат формули I.г,

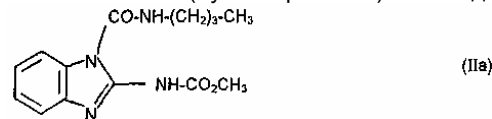


в якій X означає CH і N, n дорівнює 0, 1 або 2 і R позначає галоген, C₁-C₄-алкіл і C₁-C₄-галогеналкіл, причому радикали R можуть бути різноманітними, якщо n дорівнює 2, одну з його солей або один із його аддуктів а також

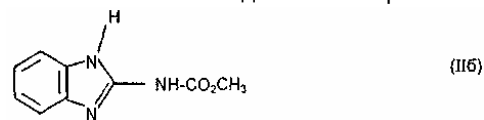
б) фунгіцидну діючу речовину з класу бензімідазолів або попередніх ступенів (II), які вивільняють ці діючі речовини.

Зокрема, винахід стосується фунгіцидних сумішей, які містять у функції бензімідазолів або попередніх ступенів, які вивільняють їх, одну із сполук IIa до IIж:

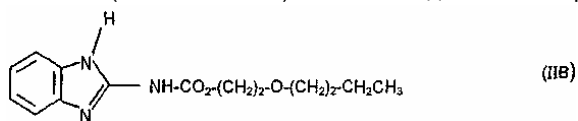
IIa: метил 1-(бутилкарбамоїл)-бензімідазол-2-іл-карбамат



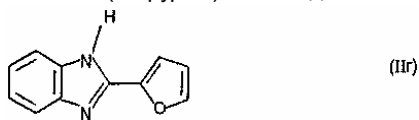
IIб: метилбензімідазол-2-іл-карбамат



IIв: 2-(2-етоксіетокси)етил-бензімідазол-2-іл-карбамат



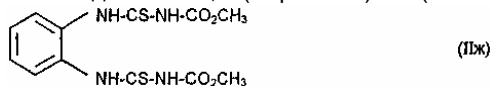
IIг: 2-(2'-фурил)-бензімідазол



IIд: 2-(1,3-тіазол-4-іл)-бензімідазол



IIж: диметил 4,4'-(о-фенілен)-біс-(3-тіоаллофанат)



Крім того, винахід стосується способу боротьби з фітопатогенними грибами сумішами сполук I і II і застосування сполук I і сполук II для одержання таких 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; EP-A 477631; WO-A 93/15,046; WO-A 96/01,2.56; WO-A 96/01,258).

Також відомі сполуки II

IIa (загальнопр. назва: беноміл): US-A 3,631,176, CAS RN [17804-35-2];

IIб (загальнопр. назва: карбендазим): US-A 3,657,443, CAS RN [10605-21-7];

IIв (загальнопр. назва: дебакарб): CAS RN [62732-91-6];

IIг (загальнопр. назва: фуберидазол): CAS RN [3878-19-1];

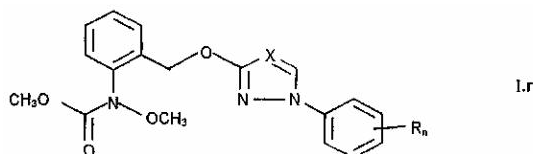
IIд (загальнопр. назва: тіабендазол): US-A 3,017,415, CAS RN [148-79-8], і

IIж (загальнопр. назва: тіофанат-метил): DE-A 1930540, CAS RN [23564-05-8].

Беручи до уваги зниження норм витрати і удосконалення спектра дії відомих сполук I і II завданням даного винаходу є створення сумішей, які при зниженій загальній кількості внесених діючих речовин забезпечують підвищену ефективність щодо фітопатогенних грибів (синергетично ефективні суміші).

Відповідно до цього було розроблено вищезгадані суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме спільному або роздільному застосуванні сполук I і сполук II або при послідовному застосуванні сполук I і сполук II можна краще боротися з фітопатогенними грибами, ніж за допомогою цих сполук окремо.

Формула Iг представляє, зокрема, карбамати, в яких сполучення замісників відповідає одному рядку такої таблиці:



Nr.	X	R _n
Id.1	N	2-F
Id.2	N	3-F
Id.3	N	4-F
Id.4	N	2-Cl
Id.5	N	3-Cl
Id.6	N	4-Cl
Id.7	N	2-Br
Id.8	N	3-Br
Id.9	N	4-Br
Id.10	N	2-CH ₃
Id.11	N	3-CH ₃
Id.12	N	4-CH ₃
Id.13	N	2-CH ₂ CH ₃
Id.14	N	3-CH ₂ CH ₃
Id.15	N	4-CH ₂ CH ₃
Id.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
Id.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
Id.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
Id.19	N	2-CF ₃
Id.20	N	3-CF ₃
Id.21	N	4-CF ₃
Id.22	N	2,4-F ₂
Id.23	N	2,4-Cl ₂
Id.24	N	3,4-Cl ₂
Id.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
Id.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
Id.27	CH	2-F
Id.28	CH	3-F
Id.29	CH	4-F
Id.30	CH	2-Cl
Id.31	CH	3-Cl
Id.32	CH	4-Cl
Id.33	CH	2-Br
Id.34	CH	3-Br
Id.35	CH	4-Br
Id.36	CH	2-CH ₃
Id.37	CH	3-CH ₃
Id.38	CH	4-CH ₃
Id.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
Id.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
Id.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
Id.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
Id.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
Id.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
Id.45	CH	2-CF ₃

Id.46	CH	3-CF ₃
Id.47	CH	4-CF ₃
Id.48	CH	2,4-F ₂
Id.49	CH	2,4-Cl ₂
Id.50	CH	3,4-Cl ₂
Id.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
Id.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Особливо бажані сполуки Іг.12, Іг.23, Іг.32 і Іг.38.

Сполуки І і ІІ внаслідок свого 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, бромоводнева 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, тиоціанова 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 арилдисульфокислоти (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), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові 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-ацетоксibenзойна кислота і т.п.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів першої до восьмої підгруп, насамперед, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк і поряд із другої головної групи, насамперед, кальцієм і магнієм, елементи третьої і четвертої головних груп, зокрема, алюміній, олово і свинець. Метали можуть бути в разі потреби з різноманітною, властивою їм валентністю.

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

Суміші із сполук І і ІІ, відповідно, сполуки І і ІІ, застосовувані одночасно, спільно або окремо, відрізняються чудовою дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероіміцетів. 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, 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, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і томатах, *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 *Paecilomyces variotii*.

Сполуки І і ІІ 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 І і ІІ звичайно застосовуються у масовому співвідношенні від 10:1 до 0,01:1, бажано від 5:1 до 0,5:1, зокрема від 1:1 до 0,05:1.

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

При цьому норми витрати сполук І становлять від 0,01 до 2,5кг/га, бажано від 0,05 до 2,5кг/га, зокрема 0,1 до 1,0кг/га.

Норми витрати сполук ІІ становлять відповідно від 0,01 до 10кг/га, бажано від 0,05 до 5кг/га, зокрема 0,05 до 2,0кг/га.

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

У боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окреме або спільне оброблення сполуками І і ІІ або сумішами із сполук І і ІІ проводять 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 І і ІІ можуть готуватися, наприклад, у формі призначених для безпосередньо обприскуваних розчинів, порошоків 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 гранулятив 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, 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 поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані лути 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 дійової речовини або дійових 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. 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 фунгіцидно 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:

Ефективність проти *Botrytis cinerea* на стручках однолітнього перцю

Шматочки стручків перцю обприскують до утворення крапель водним препаратом дійової речовини, приготвленим з основного розчину, який складається з 10% дійової речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора, через 2 години після підсихання нанесеного шару шматочки перцю інокують суспензією спор *Botrytis cinerea*, яка містить $1,7 \times 10^6$ спор на мл 2 %-го розчину біосолоду. Інокульовані шматочки перцю інкубують у вологій камері при 18°C протягом 4 днів. Потім здійснюють візуальне оцінювання уражених шматочків перцю.

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

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

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 необроблених рослин; при ефективності, що дорівнює 100, оброблені рослини не мали ураження.

Очікувану ефективність сумішей дійових речовин визначають за формулою Колбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнюють із встановленою ефективністю.

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

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

х ефективність, виражено в % необробленого контролю, під час застосування дійової речовини А з концентрацією а.

у ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування дійової речовини Б із концентрацією б.

Результати можна бачити в нижченаведених таблицях 2 і 3.

Таблиця 2

Прик.	Дійова речовина	Концентрація дійової речовини в розчині для обприскування в част./млн	Ефективність у % необробленого контролю
1V	Контроль (необроблений)	(100% ураження)	0
2V	Сполука Ia	50	50
		25	30
		12,5	30
		6,3	20
3V	Сполука Ib	25	80

		12,5	50
4V	Сполука Ird.32 із таб.1 (=Iг. 1)	50	50
		25	40
		12,5	30
5V	Сполука IIa (беноміл)	12,5	20
		6,3	10
6V	Сполука IIж (тіофанат-метил)	50	20
		25	0
		12,5	0

Таблиця 3

Прик.	Суміш за винаходом	спостережувана ефективність	Розрахована ефективність *)
7	12,5част./млн Ia + 12,5част./млн IIa	85	44
8	6,3част./млн Ia + 6,3част./млн IIa	80	28
9	50част./млн Ia + 50част./млн IIж	95	60
10	25част./млн Ia + 25част./млн IIж	85	30
11	12,5част./млн Ia + 12,5част./млн IIж	60	30
12	25част./млн Ib + 25част./млн IIж	95	80
13	12,5част./млн Ib + 12,5част./млн IIж	70	50
14	12,5част./млн Iг. 1 + 12,5част./млн IIa	70	44
15	50част./млн Iг. 1 + 50част./млн IIж	95	60
16	25част./млн Iг. 1 + 25част./млн IIж	60	40

*) розраховано за формулою Колбі

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