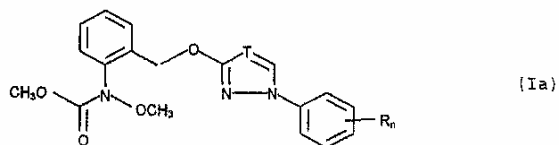
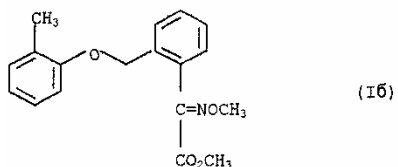


Даний винахід стосується фунгіцидної суміші, яка містить принаймні одну дійову речовину, яка вибрана із:

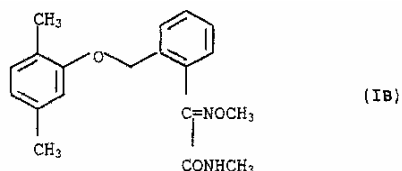
A₁) карбаматів формули Ia,



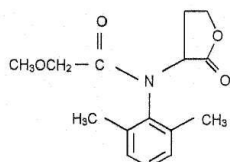
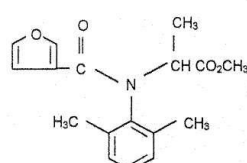
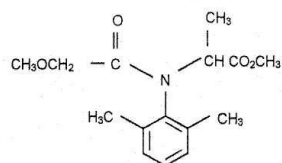
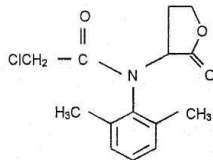
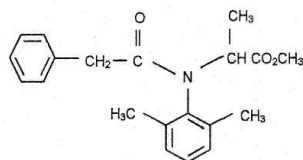
де Т означає СН або N, n має значення 0,1 або 2 і R означає галоген, C₁-C₄алкіл і C₁-C₄алогеналкіл, причому радикали R можуть бути різноманітними якщо n має значення 2,
a₂) складного ефіру, який містить оксимовий ефір карбонової кислоти формули Ib



a₃) амідів оксимового ефіру карбонової кислоти формули Iy



і б) принаймні одну активну речовину формул II.1 до II.5



у синергетично ефективній кількості.

Крім того, винахід стосується способу боротьби з фітопатогенними грибами за допомогою сумішей сполук I і II і застосування сполуки I і II для одержання подібних сумішей.

Сполуки формули Ia і їхня дія проти фітопатогенних грибів відомі з літератури [WO-A 96/01,256 і 96/01,258].

Сполуки формул Ib і Iv, їхнє одержання і їхня активність проти фітопатогенних грибів також відомі з літературних джерел [EP-A 253 213, EP-A 398 692EP-A 477 631].

Сполуку II.1. можна одержувати на ринку під загальноприйнятою назвою беналаксил, відповідно до торговельного найменуванням гальбен Galben.

Сполуку II.2. можна одержувати на ринку під загальноприйнятою назвою офурак, відповідно, під торговельним найменуванням цельтан, Celtan™ Р у формі сумішей цимаксанілу і фольпету.

Сполуку II.3. можна комерційно одержувати під загальноприйнятою назвою металаксил, відповідно, під торговельним найменуванням ридоміл, Ridomil.

Сполуку II.4. можна комерційно одержувати під загальноприйнятою назвою фуралаксил, відповідно, під торговельним найменуванням фонгарид, Fongaride.

Сполуку формули II.5. можна комерційно одержувати під загальноприйнятим найменуванням оксадиксил і під торговельним найменуванням сандофан, Sandofan™ С у суміші з мідними солями.

Способи одержання сполук формули II відомі спеціалісту і тому не потребують подальшого пояснення.

Беручи до уваги зниження норм витрати і розширення спектра дії відомих сполук, в основу даного винаходу покладено завдання розроблення сумішей, які поряд із зниженою загальною кількістю застосовуваних діючих 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 II або при послідовному застосуванні сполук I і II боротьба з фітопатогенними грибами ефективніша, ніж при застосуванні сполук окремо.

Формула I представляє, зокрема, карбамати, за яких комбінація замісників відповідає одному рядку нижченаведеної таблиці:

:

Таблица 1

Nr.	T	R _n
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 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 бажані сполуки I.12, I.23, I.32 і I.38.

Даний винахід охоплює як подвійні суміші із активних речовин формули I з однією із сполук II.1, до II.5, так і суміші, які містять декілька активних речовин формули I і/або декілька активних речовин формули II.

Суміші однієї або декількох сполук формули Ia й однієї або декількох активних речовин формул II.1. до II.5. в окремих випадках проявили себе як особливо ефективні.

Сполуки формули Ia і Ib щодо подвійних зв'язків C=Y, відповідно, C=CH або C=N можуть знаходитися в конфігурації E- або Z(щодо функції карбонової кислоти). Відповідно до цього вони можуть застосовуватися в суміші за винаходом або у формі чистих E- або Z-ізомерів або у формі сумішей E/Z-ізомерів. Бажано застосовуються суміші E/Z-ізомерів або Z-ізомер, причому Z-ізомер особливо бажаний.

Подвійні вуглець-азотні зв'язки C=N угруповань оксимного ефіру в бічних ланцюгах сполук Ia можуть знаходитися у формі чистих E- або Z або сумішей E/Z-ізомерів. Сполуки Ia можуть застосовуватися у сумішах за винаходом як суміші ізомерів, так і в формі чистих ізомерів. Беручи до уваги їхнє застосування бажані, зокрема, сполуки Ia, в яких кінцеві угруповання оксимного ефіру бічних ланцюгів є в циз-конфігурації(OCH₃ до ZR').

Сполуки Ia, Ib і Ic унаслідок їхнього основного характеру спроможні утворювати солі або аддукти з неорганічними або органічними кислотами або іонами металів.

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводневі кислоти, такі, 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, тіоціанова 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 радикала фосфонові кислоти), причому алкільні, відповідно, арильні радикали можуть нести інші замісники, наприклад, n-толуолсульфокислота, саліцилова кислота, n-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна 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 Ia, Ib і/або Ic і II.1 до II. 5, до яких можна домішувати інші дійові речовини проти фітопатогенних грибів або проти інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди або ж гербіцидні або росторегулювні дійові речовини або добрива.

Сполуки формул II.1 до II.4. мають за похідні α-амінокислоти асиметричні атоми вуглецю і тому можуть знаходитися і застосовуватися як у формі рацематів, так і у формі оптичних чистих ізомерів. Так, наприклад, оптично чисті ізомери сполуки II.3 відомо під загальноприйнятим найменуванням металаксил-M, metalaxyl-M [C. Nuninger, G. Watson, N. Leadbitter і H. Ellgehausen, Proc. of Brighton Crop Protection conf. 1996, Vol. 1, стор. 41 - 46] і його можна комерційно одержувати під торговою назвою Ridomil™ або Apron™ XL.

Суміші із сполук Ia, Ib і/або Ic і II.1 до II.5, відповідно, сполуки Ia, Ib і/або Ic і II.1 до II.5, застосовувані одночасно, спільно або окремо, відрізняються чудовою дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. 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 *Puccinia* 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, *Sotrytis 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 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 0.05 : 1 до 20 : 1, бажано від 0.1 до 10 : 1, зокрема від 0.2 : 1 до 5 : 1.

Норми витрати сумішей за винаходом становлять, насамперед на сільськогосподарських культурах, залежно від бажаного ефекту для сполук I від 0,005 до 0,5кг/га, бажано 0,05 до 0,5кг/га, зокрема 0,05 до 0,2кг/га.

При цьому норми витрати сполук II становлять, як правило, від 0,005 до 1кг/га, бажано від 0,05 до 1кг/га, зокрема 0,05 до 0,5кг/га.

Під час оброблення посівного зерна застосовують норми витрати суміші від 0,001 до 100г/кг посівного зерна, бажано 0,01 до 50г/кг, зокрема 0,01 до 10г/кг.

У боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окреме або спільне оброблення сполуками I і II або сумішами із сполук I і II, здійснюють 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 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 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 глікольефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксильована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги 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, 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 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.% однієї із сполук I або II, відповідно, суміші із сполук I або II. Діючі речовини застосовуються при цьому із 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 або II при роздільному внесенні. Оброблення може здійснюватися перед або після

ураження фітопатогенними грибами.

Фунгіцидну дію сполук і сумішей за винаходом можна показати на таких дослідах:

Приклад застосування - ефективність проти *Plasmopara viticola*

Листя горшкових виноградних лоз сорту «Müller-Thurgau» інокують водною суспензією спор *Plasmopara viticola*. Після цього лози поміщають спочатку на 48 годин у насичену водним паром камеру з 22 - 24°C. Потім їх виймають із камери і після підсихання обприскують до утворення крапель водною композицією діювої речовини, яка готується із 10% діювої речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Після підсихання наприклад шару рослини культивують 5 днів у теплиці при температурі між 20°C і 30°C. Після цього для прискорення дії рослини поміщають ще на 16 годин у вологу камеру. Потім проводять візуальну оцінку ступеня ураження в % на нижній стороні листя.

Оцінювання проводять шляхом визначення уражених поверхонь листя у відсотках. Ці процентні значення перераховують у ефективність. Очікувану ефективність сумішей діювих речовин визначають за формулою Колбі [R. S. Colby, Weeds 15, 20 - 22(1967)] і порівнюють із спостережуваною ефективністю.

Формула Колбі:

$$E = x + y + z - x \cdot y \cdot z / 100$$

E - очікувана ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні суміші з діювих речовин А, Б і В із концентраціями а, б і в;

x - ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування діювої речовини А із концентрацією а.

y - ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування діювої речовини Б із концентрацією б.

z - ефективність, виражена в % необробленого контролю, під час застосування діювої речовини В із концентрацією в.

Ефективність (W) визначають за формулою Аббота;

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

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

Таблиця 2

Прик.	Діюва речовина	Концентрація діювої речовини в розчині для обприскування в част./млн	Ефективність у % необробленого контролю
1V	Контроль(необроблений)	(73% ураження)	0
2V	Сполука І.32 із таблиці 1(Іа.1)	16	45
		4	0
		1	0
3V	Сполука І.38 із таблиці 1(Іа.2)	1	0
4V	ІІ.2(Офурак)	16	73
		4	73
		1	0
5V	ІІ.3(Металаксил)	1	59

Таблиця 3

Прик.	За винаходом	Спостережувана ефективність	Розрахована ефективність*)
6	16част./млн Іа.1 + 16част./млн ІІ.2	96	85
7	4част./млн Іа.1 + 4част./млн ІІ.2	96	73
8	1част./млн Іа.1 + 1част./млн ІІ.2	30	0
9	1част./млн Іа.1 + 1част./млн ІІ.3	90	59
10	1част./млн Іа.2 + 1част./млн ІІ.2	40	0

*) розраховано за формулою Колбі

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