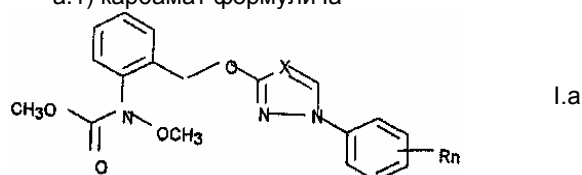


Даний винахід стосується фунгіцидної суміші, яка містить  
а.1) карбамат формули Ia



де X означає CH і N, n дорівнює 0, 1 або 2 і R означає галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл і C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галогеналкіл, причому залишки R можуть бути різними, якщо n дорівнює 2,  
а також

б) фунгіцидна дійова речовина (II), яка містить мідь у синергічно ефективній кількості.

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

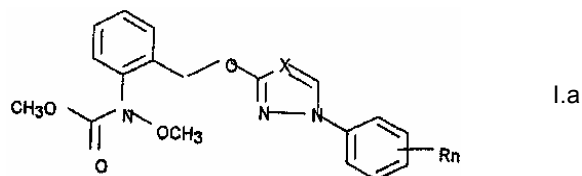
Сполуки формули I, їхнє одержання і їхня дія проти фітопатогенних грибів відомі з різних джерел (WO-A 96/01,256; WO-A 96/01,258).

Також відоме застосування мідевмісних сполук для боротьби з фітопатогенними грибами.

Зважаючи на зниження норм витрати і поліпшення спектру дії відомих сполук I і II в основу даного винаходу покладено завдання розробити такі суміші, що при знижених нормах витрати дійової речовини мають поліпшену дію проти фітопатогенних грибів (синеричні суміші).

Відповідно до цього, розробили вищенаведені суміші. Крім того, встановили, що при одночасному, а саме спільному і нарізному застосуванні сполук I та II або при послідовному застосуванні сполук I і II можна краще боротися з фітопатогенними грибами, ніж окремими сполуками.

Формула I.a представляє, зокрема, карбамати, при яких комбінація замісників відповідає одному рядку такої таблиці:



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

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

Сполуки формули I унаслідок основного характеру атомів азоту, які містяться в них, здатні утворювати солі або адукти з органічними чи неорганічними кислотами або з іонами металів.

Прикладами неорганічних кислот є галогенводневі кислоти, такі, як фтороводнева кислота, хлороводнева кислота, бромоводнева кислота і йодоводнева кислота, сірчана кислота, фосфорна й азотна кислоти.

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 нерозгалуженими 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 нерозгалуженими або розгалуженими алкільними радикалами з 1 до 20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні залишки, такі, як феніл і нафтил, які несуть один або два радикали фосфонові кислоти), причому алкільні, відповідно, арильні залишки можуть нести інші замісники, такі, як наприклад, п-толуолсульфокислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т.ін.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів першої до восьмої підгруп, насамперед хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк і разом із другою головною групою, насамперед кальцієм і магнієм, елементи третьої і четвертої головних груп, зокрема алюміній, олово і свинець. Метали можуть міститися в разі потреби з різною властивістю їм валентністю.

Як мідевімісні фунгіцидні діючі речовини (II) придатні загалом відомі, наявні на ринку фунгіциди. Зокрема придатні мідевімісні фунгіциди, вибрані з групи, яка включає гідроксид міді, оксид міді, оксихлорид-сульфат міді, сульфат міді, оксидову мідь, біс-(3-фенілсаліцилат) міді, дигідразин-дисульфат міді, тригідроксид-хлорид міді(II) і дихлорид диметилдитіокарбамат міді(III).

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

Суміші зі сполук I і II, відповідно, сполуки I та II, застосовувані одночасно, спільно або окремо, відрізняються прекрасною дією проти широкого спектру фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони можуть мати частково системну активність і тому їх можна застосовувати також і як листяні, і як ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з багатьма грибами на різних 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 багато видів 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 бавовнику, рисі і дренині, *Ustilago-Arten* на зернових і цукровій тростині, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуницях, 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*.

Вони застосовні, крім того, при захисті матеріалів (наприклад, захисті деревини), наприклад, проти *Paecilomyces variotii*.

Сполуки I і II можна вносити одночасно, а саме спільно чи нарізно, або послідовно одна за одну, причому послідовність при нарізному застосуванні загалом не впливає на успіх оброблення.

Сполуки I і II звичайно застосовують у ваговому співвідношенні від 1:1 до 1:1000, бажано 1:1 до 1:100, зокрема від 1:3 до 1:10.

Норми витрати сумішей за винаходом становлять, насамперед при сільськогосподарських культурах,

залежно від виду і бажаного ефекту від 0,01 до 5кг/га, бажано 0,05 до 3,5кг/га, зокрема від 0,1 до 2,0кг/га.

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

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

При обробленні посівного зерна загалом застосовують норми витрати суміші від 0,001 до 250г/кг посівного зерна, бажано від 0,01 до 100г/кг, зокрема від 0,01 до 50г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окреме спільне оброблення сполуками I і II або сумішами зі сполук I та II проводять шляхом оприскування або запилення насіння, рослин чи ґрунту перед або після посіву рослин або перед чи після сходу рослин.

Фунгіцидні синергічні суміші за винаходом, відповідно сполуки I та II можна готувати, наприклад, у формі призначених для безпосереднього оприскування розчинів, або порошків чи суспензій у формі висококонцентрованих водяних, олійних чи яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, олійних дисперсій, паст, препаратів для опилування, препаратів для опудрування або гранулятив і можна застосовувати шляхом оприскування, дрібнокраплинного оприскування, опилування, опудрування 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, додаванням розчинників і/або наповнювачів. Звичайно домішують інертні добавки, такі, як емульгатори і диспергатори.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутіл-нафталінсульфокислоти, а також кислоти жирного ряду, алкілсульфонати і алкіларилсульфонати, алкілсульфати, лаурилефірсульфати і сульфати спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- і октадеканолів або глікольєфірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталін-сульфокислот з фенолом або формальдегідом, поліоксиетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполієфірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати оксиду етилену спирту жирного ряду, етоксильована касторова олія, поліоксиетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення й опудрування можна одержати шляхом змішання або спільного розмолу сполук I і II або сумішей зі сполук I та II із твердим наповнювачем.

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

Наповнювачами, відповідно, твердими носіями 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 шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95мас.% бажано від 0,5 до 90мас.% сполук I або I, відповідно, суміші зі сполук I та II. Дійові речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, бажано від 95% до 100% (за спектром ЯМР або РХВК).

Застосування сполук I чи II, сумішей або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їхній простір зростання (біотоп) або підлеглі захисту від них рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполуками I та II при нарізному внесенні.

Оброблення можна здійснювати перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Приклад застосування

Синергічну ефективність сумішей за винаходом можна показати на таких дослідах:

Дійову речовину готують окремо або спільно як 10%-у емульсію з 63мас.% циклогексанону і 27ваг.% емульгатора і відповідно до бажаної концентрації розводять водою.

Дія проти *Phytophthora infestans* (фітофторез)

Листя вирощених у горщиках томатів сорту "GroЯе Fleischtomate" рясно, до утворення крапель оприскували водяною суспензією, приготовленою з вихідного розчину, який містить 10% діючої речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Наступного дня листя інфікували водяною суспензією зооспор *Phytophthora infestans*. Після цього піддослідні рослини поміщали в насичену водяною парою камеру з температурою між 16 і 18°. Через 6 днів на необроблених, однак інфікованих контрольних рослинах фітофторез розвивався настільки сильно, що ураження можна була визначити візуально у %.

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

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

у якій

$\alpha$  відповідає ураженню грибами оброблених рослин у % і

$\beta$  відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %.

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

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

формула Кольбі:  $E = x + y - xy/100$

E очікувана ефективність, виражена у % необробленого контролю, при застосуванні суміші з діючих речовин А і Б з концентраціями а і б.

x ефективність, виражена у % необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини А з концентрацією а.

У ефективність, виражена у % необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини Б з концентрацією б

результати подано в нижченаведених таблицях 2 і 3.

Таблиця 2

Прикл.	Діюва речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для оприскування в част./млн	Ефективність у % необробленого контролю
1V	Контроль (необроблений)	(100% ураження)	0
2V	Сполука I.32	2	80
		1	30
		0,5	30
		0,25	0
3V	II.1 = Купроксат трьохоснов. сульфат міді	100	100
		50	0
		25	0
		12,5	0

Таблиця 3

Прикл.	Суміші за винаходом	Спостережувана ефективність	розрахована ефективність*)
4	1част./млн I,32 + 100част./млн II.1 (суміш 1:100)	95	37
5	0,5част./млн I,32 + 50част./млн II.1 (суміш 1:100)	80	30
6	0,25част./млн I,32 + 25част./млн II.1 (суміш 1:100)	50	0
7	2част./млн I,32 + 100част./млн II.1 (суміш 1:50)	97	82
8	1част./млн I,32 + 50част./млн II.1 (суміш 1:50)	95	30
9	0,5част./млн I,32 + 25част./млн II.1 (суміш 1:50)	93	30
10	2част./млн I,32 + 50част./млн II.1 (суміш 1:25)	100	80
11	1част./млн I,32 + 25част./млн II.1 (суміш 1:25)	97	30
12	0,5част./млн I,32 + 12,5част./млн II.1 (суміш 1:25)	97	30

\*) розраховано за формулою Кольбі

З результатів дослідження випливає, що спостережувана (установлена) ефективність при всіх співвідношеннях суміші вища від розрахованої за формулою Кольбі ефективності.

Приклад застосування 2. Ефективність проти *Phytophthora infestans*

Листя вирощених у горщиках томатів сорту "GroЯe Fleischtomate St. Pierre" рясно, до утворення крапель, оприскували водяною суспензією, приготовленою з вихідного розчину, який містить 10% діючої речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Наступного дня листя інфікували холодною водяною суспензією зооспор *Phytophthora infestans*. з густиною  $0,25 \times 10^6$  спор/мл. Після цього піддослідні рослини поміщали в насичену водяною парою камеру з температурою між 16 і 18° Через 6 днів на необроблених, однак інфікованих контрольних рослинах фітофторез розвився настільки сильно, що ураження можна було визначити візуально у %.

Визначені візуально процентні значення частки уражених поверхонь перераховуються в ефективність як % необробленого контролю. Ефективність, яка дорівнює 0, відповідає такому ж ураженню, що й необробленого контролю, ефективність, яка дорівнює 100, відповідає ураженню в 0%. Очікувану ефективність суміші діючих речовин визначають за формулою Кольбі (Colby, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, стор.20-22, 1967) і порівнюють зі спостережуваною ефективністю.

Як компоненти II застосовують трьохосновний сульфат міді  $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{CuSO}_4$  (можна придбати під торговим найменуванням Купроксат).

Результати дослідів подано в нижченаведених таблицях 4 і 5.

Таблиця 4

Прикл.	Діюва речовина	Концентрація в част./млн.	Ефективність у % необробл. контролю
13V	без ураження	(87% ураження)	0
14V	сполука I.23	2	8
		1	0
		0,5	0
		0,25	8
		0,125	0
15V	сполука I.38	2	0
		1	0
		0,5	8
16V	сполука II	200	8
		100	8

		50	8
		25	8
		12,5	0

Таблиця 5

Прикл.	Суміш за винаходом (конц. у част./млн)	Спостережувана ефективність	Розрахована ефективність*
17	2част./млн I.23 + 200міл.дол II	54	15
18	1част./млн I.23 + 100част./млн II	42	8
19	0,125част./млн I.23 + 12,5част./млн II	31	0
20	2част./млн I.23 + 100част./млн II	31	15
21	2част./млн I.38 + 200част./млн II	77	8
22	1част./млн I.38 + 100част./млн II	42	8
23	2част./млн I.38 + 100част./млн II	77	8
24	1част./млн I.38 + 50част./млн II	31	8
25	2част./млн I.38 + 50част./млн II	65	8
26	1част./млн I.38 + 25част./млн II	54	8
27	0,5част./млн I.38+ 12,5част./млн II	29	8

\* розраховано за формулою Кольбі

З результатів впливає, що встановлена ефективність у всіх співвідношеннях суміші вища від розрахованої заздалегідь за формулою Кольбі.