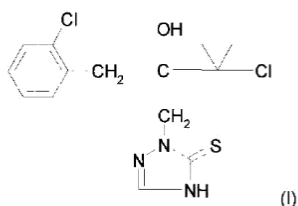
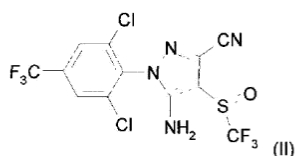


Даний винахід відноситься до фунгіцидної суміші, яка містить  
(1) 2-[2-(1-хлорциклопропіл)-3-(2-хлорфеніл)-2-гідроксипропіл]-2,4-дигідро-[1,2,4]-триазол-3-тіон (протіокназол) формули I або його солі або аддукти



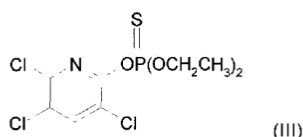
та, щонайменше, один інсектицид, вибраний з групи, яка включає

(2) фіпроніл формули II



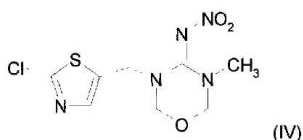
або

(3) хлорпірифос формули



або

(4) тіаметоксам формули IV



у синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби з фітопатогенними грибами за допомогою сумішей сполук формули I із, щонайменше, одною сполукою формул II, III або IV та до застосування сполук формул I, II, III та IV для отримання подібних сумішей, а також до засобів, які містять ці суміші.

Сполука формули I, а саме 2-[2-(1-хлорциклопропіл)-3-(2-хлорфеніл)-2-гідроксипропіл]-2,4-дигідро-[1,2,4]-триазол-3-тіон (протіокназол), відома з [міжнародної заявки WO 96/16048].

З міжнародної заявки [WO 98/47367] відомий ряд комбінацій діючої речовини протіокназолу з безліччю інших фунгіцидних сполук.

Фіпроніл формули II описаний в [публікації Pest. Man. 12th Ed. (2000), стор. 413].

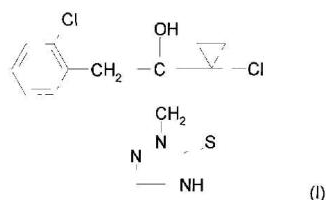
Також і хлорпірифос формули III вже відомий і описаний у [DE-A-1 445 659].

Також і тіаметоксам формули IV відомий та описаний у [EP-A 580553].

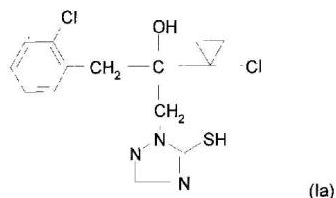
При урахуванні зниження норм витрати та поліпшення спектру дії відомих сполук формул I, II, III та IV завданням даного винаходу є розробка сумішей, які при пониженій загальній кількості діючої речовини, яку застосовують, забезпечують поліпшену дію проти фітопатогенних грибів (синергічні суміші).

У відповідності з цим були розроблені вищенаведені суміші протіокназолів із, щонайменше, одним інсектицидом. Крім того, було встановлено, що і при одночасному, а саме, спільному або роздільному застосуванні сполуки формули I із, щонайменше, одною сполукою формул II, III або IV, або при послідовному застосуванні сполуки формули I із, щонайменше, одною сполукою формул II, III або IV, краще боротися з фітопатогенними грибами, чим окремими сполуками.

2-[2-(1-Хлорциклопропіл)-3-(2-хлорфеніл)-2-гідроксипропіл]-2,4-дигідро-[1,2,4]-триазол-3-тіон формули I відомий з міжнародної [заявки WO 96-16 048]. Сполука може існувати у „тіоні“-формі формули

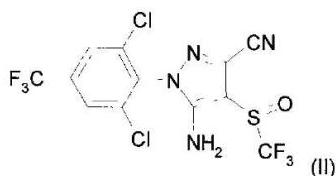


або в таутомерній „меркапто“-формі формули



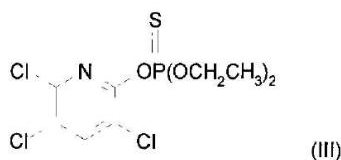
З метою спрощення кожного разу приводиться тільки „тіїо“-форма.

Фіпроніл формули II



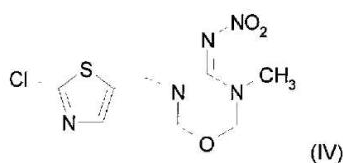
відомий з публікації Pest. Man. 12th Ed. (2000), стор. 413.

Хлорпірифос формули III



описаний у DE-A-1 445 659.

Тіаметоксам формули IV



описаний у EP-A-580 553.

Сполуки від I до IV внаслідок основного характеру атомів азоту, які містяться в них, здатні утворювати солі або аддукти з неорганічними або органічними кислотами або з іонами металів.

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводневі кислоти, такі, як фтористоводнева кислота, соляна кислота, бромід водню і йодистоводнева кислота, сірчана кислота, фосфорна кислота та азотна кислота.

Як органічні кислоти придатні мурашина кислота, вугільна кислота і алканові кислоти, такі, як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота та пропіонова кислота, а також гліколева кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфофосфат (сульфофосфати з нерозгалуженими або розгалуженими алкільними залишками з від 1 до 20 атомами вуглецю), арилсульфофосфати або арилдисульфосфати (ароматичні залишки, такі, як феніли та нафтил, які мають одну або дві сульфосфатні і групи), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкільними залишками з від 1 до 20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні залишки, такі, як феніл та нафтил, які мають один або два фосфонових залишки), при цьому алкільні, відповідно, арильні залишки можуть мати інші замісники, наприклад, п-толуолсульфофосфат, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т.п.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів другої головної групи, зокрема, кальцію та магнію, третьої і четвертої головних груп, зокрема, алюмінію, олова та свинцю, а також з першої до восьмої побічних груп, зокрема, хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку та інші. Особливо переважними є іони металів елементів побічних груп четвертого періоду. Метали при цьому можуть бути з різною валентністю, яка їм властива.

Переважними є суміші протіокназолу з фіпронілом.

Далі переважними є також суміші протіокназолу з хлорпірифосом.

Переважними є потрібні суміші протіокназолу з двома з вищенаведених інсектицидів.

Переважно при виготовленні сумішей застосовують чисті діючі речовини I, II, III та IV, до яких домішують інші діючі речовини проти фітопатогенних грибів або проти інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди, або також гербіцидні або діючі речовини, які регулюють ріст, або добрива.

Суміші із сполуки I із, щонайменше, одною із сполук II, III або IV, відповідно, сполука I і, щонайменше, одна із сполук II, III та IV, які застосовують одночасно, спільно або роздільно, відрізняються прекрасною дією проти широкого спектру фітопатогенних грибів, зокрема, з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікомицетів та дейтероміцетів. Вони є частково системічно активними і можуть застосовуватися також як листяні або ґрунтові фунгіциди.

Вони мають особливе значення при боротьбі з безліччю грибів на різних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові, томати, картопля та гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградна лоза, декоративні рослини, цукровий очерет, а також безліч насіння.

Зокрема, вони придатні для боротьби з наступними фітопатогенними грибами: *Blumeria graminis* (справжня борошниста роса) на зернових культурах, *Erysiphe cichoracearum* та *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Rhizoctonia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі та дернині, *Ustilago-Arten* на зернових і цукровому очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гнилизна) на полуниці, овочевих, декоративних рослинах та виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці та ячмені, *Rhizoctonia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на хмелі та гарбузових, види *Alternaria* на овочевих та фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананових, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Вони придатні для захисту матеріалів (наприклад, захисту деревини), наприклад, проти *Raetiomycetes variotii*.

Сполука I і, щонайменше, одна із сполук II, III та IV можуть застосовуватися (наноситься) одночасно, а саме спільно або роздільно, або послідовно, причому черговість застосування загалом не впливає на успіх обробки.

Сполуки I та II звичайно застосовуються у масовому співвідношенні від 20:1 до 1:20, зокрема, від 10:1 до 1:10, переважно, від 5:1 до 1:5.

Сполуки I та III застосовують звичайно у масовому співвідношенні від 20:1 до 1:20, зокрема, від 10:1 до 1:10, переважно, від 5:1 до 1:5.

Сполуки I та IV звичайно застосовують у масовому співвідношенні від 20:1 до 1:20, зокрема, від 10:1 до 1:10, переважно, від 5:1 до 1:5.

Норми витрати сумішей відповідно до винаходу становлять, перш за все, на сільськогосподарських площах залежно від бажаного ефекту від 0,01 до 8кг/га, переважно від 0,1 до 5кг/га, зокрема, від 0,1 до 3,0кг/га.

Норми витрати при цьому для сполуки I становлять від 0,01 до 1кг/га, переважно, від 0,05 до 0,5кг/га, зокрема, від 0,05 до 0,3кг/га.

Норми витрати сполуки II становлять відповідно від 0,01 до 1кг/га, переважно, від 0,02 до 0,5кг/га, зокрема, від 0,05 до 0,3кг/га.

Норми витрати для сполуки III становлять відповідно, від 0,01 до 1кг/га, переважно, від 0,02 до 0,5кг/га, зокрема, від 0,05 до 0,3кг/га.

Норми витрати для сполуки IV становлять, відповідно, від 0,01 до 1кг/га, переважно, від 0,02 до 0,5кг/га, зокрема, від 0,05 до 0,3кг/га.

При обробці посівного зерна загалом застосовують норми витрати сумішей від 0,001 до 250г/кг посівного зерна, переважно, від 0,01 до 100г/кг, зокрема, від 0,01 до 50г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окрему або спільну обробку сполукою I і, щонайменше, одною із сполук II, III та IV або сумішами із сполуки I зі, щонайменше, одною із сполук II, III або IV здійснюють шляхом обприскування або обпилювання насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин, або перед або після проростання рослин.

Фунгіцидні синергічні суміші відповідно до винаходу, відповідно, сполуки I і, щонайменше, однієї із сполук II, III та IV можуть готуватися, наприклад, у формі призначених для безпосереднього обприскування 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, мілкокрапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання або полива. Технологія обробки та форми, які використовують, залежать від мети застосування, але у всіх випадках повинно бути забезпечено максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей відповідно до винаходу.

Препаративні форми одержують відомим чином, наприклад, додаванням розчинників та/або наповнювачів. До препаративних форм звичайно домішують інертні добавки, такі, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот,

наприклад, лінгнінсульфофосфати, фенолсульфофосфати, нафталінсульфофосфати, дибутилнафталінсульфофосфати, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів та алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатів та сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- та октадеканолей або гліколефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфофосфат з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол - або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окислу етилену спирту жирного ряду, етоксильована касторова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, полігліколефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилювання та обпудрювання можна одержати за допомогою змішування або сумісного розмелювання сполуки I і, щонайменше, однієї із сполук II, III або IV або суміші із сполуки I із, щонайменше, одною із сполук II, III або IV з твердим носієм.

Гранулат (наприклад покритий, просочений або гомогенний) одержують звичайно за допомогою поєднання діючої речовини або діючих речовин з 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, розмолоті пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини та рослинні продукти, такі, як наприклад борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95 мас.% переважно від 0,5 до 90 мас.% сполуки I і, щонайменше, однієї із сполук II, III або IV, відповідно, суміші із сполуки I зі, щонайменше, одною із сполук II, III або IV. Діючі речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, переважно 95% до 100% (за спектром ЯМР або РХВЯ).

Застосування сумішей сполуки I і, щонайменше, однієї із сполук II, III та IV або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їх місце зростання (біотоп) або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення, які підлягають захисту від них, обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно, сполуки I і, щонайменше, однієї із сполук II, III або IV при роздільному внесенні.

Обробка може здійснюватися перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Приклад застосування

Синергічну дію сумішей відповідно до винаходу можна показати за допомогою наступних тестів:

Діючі речовини готують окремо або спільно як 10%-у емульсію у суміші з 63 мас.% циклогексану та 27 мас.% емульгатора і розбавляють водою у відповідності з бажаною концентрацією.

Оцінку здійснюють шляхом визначення уражених поверхонь листів у відсотках. Ці відсоткові значення перераховуються на ефективність. Ефективність (W) визначають за формулою Аббота таким чином:

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

причому

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

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

При ефективності, яка дорівнює нулю, ураження оброблених рослин відповідає ураженню необроблених контрольних; при ефективності, яка дорівнює 100, оброблені рослини не мали ураження.

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

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

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

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

y ефективність, виражена у % від необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини Б з концентрацією б.

Приклад застосування 1: захисна дія проти борошнистої роси на огірках, яка викликана *Sphaerotheca fuliginea*

Листя вирощених в горщиках паростків огірків сорту "Chinesische Schlange" на стадії зародкового листка обприскують до утворення крапель водною суспензією з концентрацією діючої речовини, яка вказана нижче. Суспензію або емульсію готують з основного розчину з 10% діючої речовини в суміші, яка складається з 70% циклогексанону, 20% змочувального агента та 10% емульгатора. Після закінчення 20 годин після підсихання наприклад шару, рослини інюкують водною суспензією спор борошнистої роси огірків (*Sphaerotheca fuliginea*). Після цього рослини культивують у теплиці при температурі в інтервалі від 20°C до 24°C та відносній вологості повітря від 60 до 80% протягом 7 днів. Потім візуально визначають ступінь розвитку борошнистої роси як ураження поверхні зародкових листків у відсотках.

Візуально певні значення відсоткової долі ураженої поверхні листів перераховують на ефективність як % від необробленого контролю. Ефективність у 0% відповідає такому ж ураженню, що і необроблений контроль, ефективність у 100% відповідає ураженню у 0%. Очікувану ефективність для комбінацій діючих речовин визначають за вищенаведеною формулою Колбі та порівнюють зі встановленою ефективністю.

Таблиця 1

Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування у ч/млн.	Ефективність у % від необробленого контролю
Контроль (необроблений)	(84 % ураження)	0
Сполука 1 = протіоконазол	0,25	5
	0,06	0
	0,015	0
Сполука II = фіпроніл	1	0
	0,25	0
	0,06	0
	0,015	0
Сполука III = хлорпірифос	0,25	0
	0,06	0
	0,015	0
Сполука IV = тіаметоксам	4	0
	1	0
	0,25	0
	0,06	0
	0,015	0

Таблиця 2

Комбінації відповідно до винаходу	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
Сполука 1 = протіоконазол + сполука II = фіпроніл 0,015 + 0,25 ч/млн., суміш 1:16	17	0
Сполука I = протіоконазол + сполука II = фіпроніл 0,25 + 1 ч/млн., суміш 1:4	64	5
Сполука I = протіоконазол + сполука II = фіпроніл 0,25 + 0,06 ч/млн., суміш 4:1	29	5
Сполука I = протіоконазол + сполука II = фіпроніл 0,25 + 0,015 ч/млн., суміш 16:1	64	5
Сполука I = протіоконазол + сполука III = хлорпірифос 0,015 + 0,25 ч/млн., суміш 1:16	17	0
Сполука I = протіоконазол + сполука III = хлорпірифос 0,06 + 0,25 ч/млн., суміш 1:4	29	0
Сполука I = протіоконазол + сполука III = хлорпірифос 0,25 + 0,06 ч/млн., суміш 4:1	29	5
Сполука I = протіоконазол + сполука III = хлорпірифос 0,25 + 0,015 ч/млн., суміш 16:1	17	5

\*) ефективність, яка розрахована за формулою Колбі

З результатів тестів випливає, що встановлена ефективність у всіх співвідношеннях сумішей вища, ніж ефективність, яка розрахована за формулою Колбі [див. Synerg 173. XLS].