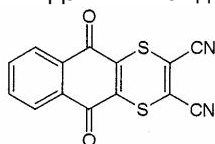


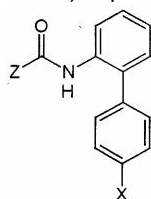
Даний винахід відноситься до фунгіцидних сумішей, які містять А) сполуку формули I



I

та

В) біфеніламід формули II



II

у якій Z означає піридилне або п'ятичленне гетероарильне кільце, яке рядом з атомами вуглецю містить один або два атоми азоту або один атом азоту і один атом кисню або сірки,

причому Z має від одного до трьох однакових або різних замісників, вибраних із групи, яка включає галоген, метил або трифторметил, і X означає галоген, в синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби з фітопатогенними грибами за допомогою сумішей сполук I та II і до використання сполук I та II для одержання подібних сумішей.

Приймаючи до уваги зниження норм витрати і розширення спектру дії відомих сполук завданням, що лежить в основі даного винаходу є розробка сумішей, які при зниженій загальній кількості використовуваних діючих речовин покращують дію проти фітопатогенних грибів (синергічні суміші).

Відповідно до цього були розроблені вищенаведені суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному сумісному або роздільному використанні сполук I та II або при використанні сполук I та II послідовно можна краще боротися з фітопатогенними грибами, ніж окремими сполуками.

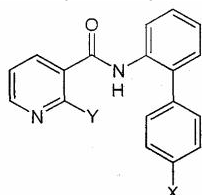
Звичайно використовуються суміші сполуки I з одним біфеніламідом II. Однак, залежно від умов перевагу можуть надавати суміші сполуки I з двома або більше біфеніламидами II.

Сполука формули I (загальноприйнята назва: дитіанон), а також спосіб її одержання [описані в DE-AS 1 060 655 і GB-A 857 383].

Біфеніламиди формули II, їх одержання і їх дія проти фітопатогенних грибів також відомі з літератури [порівн. європейську заявку EP-A 545 099].

Для наведених для формули II замісників галоген означає фтор, хлор, бром і йод, зокрема, фтор і хлор.

В одній із кращих форм виконання сумішей згідно винаходу формула II відноситься, зокрема, до сполук, в яких Z означає заміщене, зокрема, заміщене в 2-положенні 3-піридилне кільце. Ці сполуки відповідають формулі IIА, у якій Х означає галоген і Y означає трифторметил або галоген



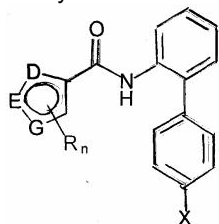
IIA

Кращі сполуки формули IIА, у яких Х та Y однакові або різні і означають галоген, зокрема фтор або хлор. Особливо для сумішей згідно винаходу придатні наступні сполуки формули IIА:

Сполука №	Y	X
II-1	Cl	Cl
II-2	Cl	F
II-3	F	Cl
II-4	F	F
II-5	CF ₃	Cl
II-6	CF ₃	F

Особливо кращі суміші дитіанона I з сполукою II-1 (запропонована загальноприйнята назва: боскалід)

Ще в одній формі виконання сумішей згідно винаходу формула II відноситься до біфеніламідів, у якій Z означає п'ятичленне гетероарильне кільце, що поряд з атомами вуглецю містить один або два атоми азоту або один атом азоту і один атом кисню або сірки і яке має один, два або три замісники, що вибрані із групи, яка включає галоген, метил і трифторметил. Ці сполуки відповідають формулі IIВ, у якій замісники мають наступні значення:



II B

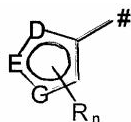
D означає вуглець або сірку;
 E означає вуглець або азот;
 G означає кисень, вуглець або азот, за умови, що, щонайменше, один із замісників D, E, G не означає вуглець;

R означає галоген, метил і галогенметил, зокрема, трифторметил;

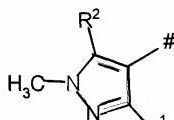
n дорівнює 1, 2 або 3, причому групи R можуть бути різними, якщо n дорівнює більш ніж 1.

Сполуки формули IIb, їх одержання і їх фунгіцидна активність відомі із літератури [порівн. WO-A 01/42223; DE-A 198 40 322; JP-A 07/145 156; JP-A 2001/302 605]

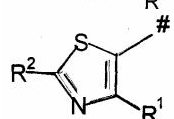
Кращі сполуки формули IIb, у яких група



у якій # означає зв'язок з карбонільною групою, означає наступні групи A і B,



A



B

у яких R¹ і R² мають наступні значення:

R¹ означає водень, метил або трифторметил і

R² означає водень, метил або галоген.

Поряд з сполуками формули IIa наступні сполуки II придатні для сумішей згідно винаходу:

Сполука №	Z	R ¹	R ²	X
II-7	A	CF ₃	H	Cl
II-8	A	CF ₃	H	F
II-9	A	CH ₃	F	Cl
II-10	A	CH ₃	F	F
II-11	B	CF ₃	H	Cl
II-12	B	CF ₃	H	F
II-13	B	CF ₃	CH ₃	Cl
II-14	B	CF ₃	CH ₃	F

Сполуки II внаслідок їх основного характеру можуть утворювати солі або адукти з органічними або неорганічними кислотами або з іонами металів.

Прикладами для органічних кислот при цьому є галогенводневі кислоти, такі як фторводнева, хлорводнева, бромводнева і йодводнева кислота, сірчана кислота, фосфорна кислота, вуглецева кислота і азотна кислота.

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота і алканові кислоти, такі як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота і пропіонова кислота, а також гліколієва кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, янтарна кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з нерозгалуженими і розгалуженими алкільними залишками з атомами вуглецю від 1 до 20), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні залишки, такі як феніл і нафтил, які мають одну або дві сульфокислотні 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 і нафтил, які мають один або два фосфоновокислотних залишки), причому алкільні, відповідно арильні залишки можуть мати інші замісники, наприклад, п-толуолсульфокислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т.д.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів другої головної групи, зокрема, кальцію або магнію, третьої і четвертої груп, зокрема, алюмінію, олова і свинцю, а також першої - восьмої побічних груп, зокрема, хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку та інші, особливо кращі іони металів елементів побічних груп четвертого періоду. Метали можуть при цьому проявляти різну, властиву їм валентність.

Краще для одержання сумішей використовувати чисті речовини I та II, до яких можуть бути домішані інші діючі речовини проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, наприклад, інсектів, павукоподібних або нематодів, або гербіцидів, що регулюють ріст діючі речовини або добрива.

Суміші із сполук I та II, відповідно, сполук I та II, які використовуються одночасно, спільно або окремо, характеризуються прекрасною дією проти широкого спектру фітопатогенних грибів, зокрема із класу аскоміцетів, дейтероміцетів, ооміцетів і базидіоміцетів. Вони мають частково системну активність і тому можуть використовуватися також як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з великою кількістю грибів на різних культурних рослинах, таких як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові і гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, сахарний очерет а також багато іншого насіння.

Зокрема, вони придатні для боротьби з наступними фітопатогенними грибами: *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 сахарному очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сipa 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 і гарбузових, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Крім того, вони використовуються для захисту матеріалів (наприклад, для захисту дерева), наприклад, проти *Paecilomyces variotii*.

Сполуки I та II можуть вноситися одночасно, а саме спільно або роздільно, або послідовно один за одним, причому послідовність при роздільному використанні загалом не впливає на успіх обробки.

Сполуки I та II звичайно використовуються в масовому відношенні від 100:1 до 1:50, зокрема, від 50:1 до 1:50, краще від 10:1 до 1:10.

Норми витрати сполуки I складають, як правило, від 5 до 2000г/га, краще від 10 до 1000г/га, особливо краще від 50 до 750г/га.

Норми витрати сумішей згідно винаходу в залежності від бажаного ефекту для сполук II складають від 5 до 500г/га, краще від 50 до 500г/га, особливо краще від 50 до 200г/га.

При обробці посівного зерна використовують норми витрати суміші від 0,001 до 1г/кг посівного зерна, краще від 0,01 до 0,5г/кг, зокрема від 0,01 до 0,1г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окрему або спільну обробку сполуками I та II або сумішами із сполук I та II здійснюють шляхом обприскування або обпилення насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин або перед або після того, як рослини зійшли.

Фунгіцидні синергічні суміші згідно винаходу, відповідно сполуки I та II можуть бути приготовлені, наприклад, у формі розчинів, що призначені для безпосереднього обприскування, порошоків або суспензій або в формі висококонцентрованих водних, масляних або яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилення, препаратів для опудрення або гранулятів і можуть використовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилення, опудрення або поливу. Технологія обробки і форми, що використовуються залежать від мети використання, але у всіх випадках повинні бути забезпечені максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей згідно винаходу.

Препаративні форми одержують відомим чином, наприклад, добавкою розчинників і/або наповнювачів. До препаративних форм примішують звичайно додаткові інертні агенти, такі, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхнево-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 октадеканолів або глікольєфірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполієфірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати спирту жирного ряду - етиленоксиду, етоксирована касторова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення опудрення можна одержати за допомогою змішування або спільного розмелу сполук I та II або сумішей із сполук I та II з твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад покритий, просочений або гомогенний) одержують звичайно за допомогою сполуки 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, 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 шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95мас.%, краще від 0,5 до 90мас.% однієї із сполук I та II, відповідно, суміші із сполук I та II. Діючі речовини використовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, краще від 95% до 100% (за спектром ЯМР або ВЕРХ).

Використання сполук I та II, відповідно, сумішей із сполук I та II або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їх простір зростання або рослини, що підлягають захисту від них, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполук I та II при роздільному нанесенні.

Обробка може здійснюватися перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Приклади таких препаративних форм, що містять діючі речовини, є наступні:

I. розчин із 90 масових частин діючої речовини і 10 масових частин N-метилпіролідону, який придатний для використання в формі найдрібніших крапель;

II. суміш із 20 масових частин діючих речовин, 80 масових частин ксилолу, 10 масових частин продукту приєднання від 8 до 10моль етиленоксиду до 1моль N-моноетаноламіну масляної кислоти, 5 масових частин кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 5 масових частин продукту приєднання 40моль етиленоксиду до 1моль касторової олії, тонким розподілом розчину у воді одержують дисперсію;

III. водна дисперсія із 20 масових частин діючих речовин, 40 масових частин циклогексанону, 30 масових

частин ізобетанолу, 20 масових частин продукту приєднання 40моль етиленоксиду до 1 моль касторової олії;

IV. водна дисперсія із 20 масових частин діючих речовин, 25 масових частин циклогексанону, 65 масових частин фракції мінеральної олії з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10 масових частин продукту приєднання 40моль етиленоксиду до 1моль касторової олії;

V. подрібнена в молотковому млині суміш із 80 масових частин діючих речовин, 3 масових частин натрієвої солі диізобутилнафталін-1-сульфокислоти, 10 масових частин натрієвої солі лігнінсульфокислоти із сульфітного відпрацьованого луку і 7 масових частин порошкового силікагелю; тонким розподілом суміші у воді одержують розчин для обприскування;

VI. тонка суміш із 3 масових частин діючих речовин, 97 масових частин тонкого каоліну; цей засіб розпилення містить 3 масових % діючої речовини;

VII. тонка суміш із 30 масових частин діючих речовин, 92 масових частин порошкоподібного силікагелю і 8 масових частин парафінової олії, що наприскана на поверхню цього ж силікагелю; ця суміш дає діючій речовині гарну адгезію;

VIII. стабільна водна дисперсія із 40 масових частин діючих речовин, 10 масових частин натрієвої солі конденсату фенол сульфокислоти, сечовини і формальдегіду, 2 масових частин силікагелю і 48 масових частин води, яка далі може бути розбавленою;

IX. стабільна масляна дисперсія із 20 масових частин діючої речовин, 2 масових частин кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 8 масових частин простого полігліколевого ефіру жирної кислоти, 20 масових частин натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини і формальдегіду і 88 масових частин парафінової мінерального масла.

Фунгіцидну дію сполук і сумішей згідно винаходу можна показати за допомогою наступних тестів.

Діючі речовини підготовлюють окремо або разом як основний розчин із 0,25мас.% діючої речовини в ацетоні або в диметилсульфоксиді. До цього розчину додають 1мас.% емульгатора Uniperol® EL (змочувальний агент з емульгуючою і диспергуючою дією на базі алкілфенолів) і розводять водою відповідно з бажаною концентрацією.

Приклад використання: ефективність проти плямистості томатів, що викликана *Alternaria solani*

Листки вирощених в горшках рослин сорту "великі м'ясисті томати St. Pierre" обприскують водною суспензією в нижченаведеній концентрації до утворення крапель. Наступного дня листки інфікують водною суспензією спор *Alternaria solani* у 2% розчині біосолоду з густиною $0,17 \cdot 10^6$ спор/мл. Після цього рослини поміщають в камеру, яка насичена водяним паром при температурі від 20 до 22°C. Через 5 днів плямистість на необроблених, але інфікованих рослинах розвилася настільки, що ураження можна було встановити в %.

Оцінку здійснюють встановленням ураженої поверхні листків у відсотках.

Ці значення відсотків перераховують в ефективність.

Ефективність (W) розраховується за формулою Аббота наступним чином:

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

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин в % і

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин в %

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

Очікувана ефективність сумішей діючих речовин визначається за формулою Колбі [див. публікацію R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнюється з встановленою ефективністю.

Формула Колбі:

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

Е очікувана ефективність, що виражена в % необробленого контролю, при використанні сумішей із діючих речовин А та Б з концентраціями а та б.

х ефективність, що виражена в % необробленого контролю, при використанні діючої речовини А з концентрацією а.

у ефективність, що виражена в % необробленого контролю, при використанні діючої речовини Б з концентрацією б.

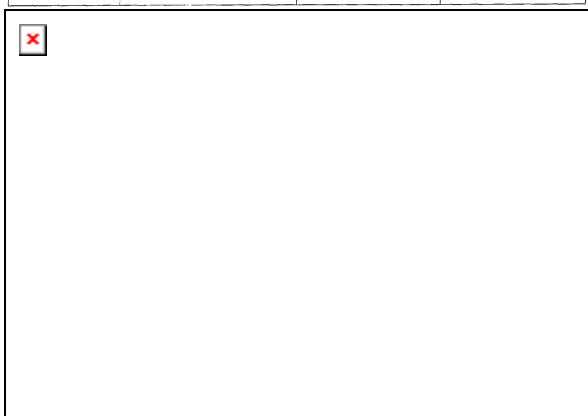
Таблиця А – Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування [мл. част.]	Ефективність в % необробленого контролю
1	контроль (необроблений)	(82 % ураження)	0
2	I (дитіанон)	63 31 16 8	63 27 0 0
3	II-1 (боскалід)	63 31 16 8	88 82 76 63

4	II-2	63	88
		31	27
		16	39
		8	27

Таблиця В – Комбінації згідно винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин Концентрація Співвідношення суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
5	I + II-1 63 + 8 міл. част. 8:1	100	87
6	I + II-1 31 + 31 міл. част. 1:1	100	87
7	I + II-1 16 + 16 міл. част. 1:1	100	76
8	I + II-1 8 + 8 міл. част. 1:1	100	63
9	I + II-1 8 + 63 міл. част. 1:8	99	88
10	I + II-2 63 + 8 міл. част. 8:1	100	73



Із результатів дослідження випливає, що встановлена ефективність у всіх співвідношеннях суміші вища, ніж попередньо розрахована за формулою Колбі ефективність.