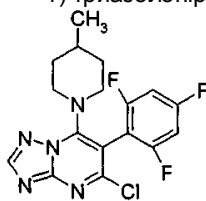


Даний винахід стосується фунгіцидних сумішей, які містять як активні компоненти

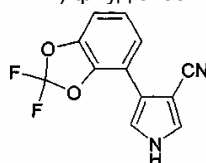
1) триазолопіримідин формули I



I

та

2) флудіоксоніл формули II



II

у синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід стосується способу боротьби з патогенними грибами за допомогою сумішей сполуки I зі сполукою II і застосування сполуки I зі сполукою II для одержання подібних сумішей, а також засобів, які містять ці суміші.

Сполука формули I, а саме 5-хлор-7-(4-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)-[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин, її одержання та її дія проти патогенних грибів відомі з літературних джерел [див. WO 98/46607].

Суміші похідних триазолопіримідину з іншими діючими речовинами відомі, [наприклад, з EP-A 988 790 та US 6 268 37].

Сполука II, 4-(2,3-дифторбензо[1,3]діоксол-4-іл)-1H-пірол-3-карбонітрил, її одержання та її дія проти патогенних грибів також відомі з літературних джерел [див. публікацію The Pesticide Manual, Hrsg. The British Crop Protection Council, 10. Aufl. (1995), S.482; загальноприйнята назва: fludioxonil, флудіоксоніл].

При урахуванні ефективної боротьби з патогенними грибами при по можливості низьких нормах витрати діючих речовин в основу даного винаходу була покладена задача досягти при застосуванні по можливості малих загальних кількостей діючих речовин кращої ефективності боротьби проти патогенних грибів.

Відповідно до цього були розроблені вищенаведені суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному спільному або роздільному застосуванні сполуки I і сполуки II або при застосуванні сполуки I і сполуки II послідовно краще вдається боротися з патогенними грибами, ніж окремими сполуками.

Бажано застосовують при приготуванні сумішей чисті діючі речовини I та II, до яких залежно від потреби можна домішувати інші діючі речовини, які активні проти патогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди або ж гербіцидні або ріст регулюючі діючі речовини або добрива.

Як інші діючі речовини у вищенаведеному смислі придатні, зокрема, фунгіциди, вибрані з групи, яка включає:

- ацилаланіни, такі, як беналаксил, металаксил, офураце або оксадиксил,
- похідні аміну, такі, як альдиморф, додин, додеморф, фенпропіморф, фенпропідин, гуазатин, іміноктадин, спіроксамін або тридеморф,
- анілінопіримідини, такі, як піримітенал, мепаніпірим або ципродиніл,
- антибіотики, такі, як циклогексимід, гризеофульвін, казугаміцин, натаміцин, поліоксин або стрептоміцин,
- азоли, такі, як бітертанол, бромоконазол, ципроконазол, дифеноконазол, динітроконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флуквіконазол, флузілазол, гексаконазол, імазаліл, метконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, прохлорац, протіконазол, тебуконазол, триадимефон, триадименол, трифлумізол або трітіконазол,
- дикарбоксиміди, такі, як іпродіон, міклозолін процімідон або вінклозолін,
- дитіокарбамати, такі, як фербам, набам, манеб, манкозем, метам, метирам, прогінеб, полікарбамат, тирам, зирам або зинеб,
- гетероциклічні сполуки, такі, як анілазин, боскалід, карбендазим, оксикарбоксин, ціазофамід, дазомет, фамоксадон, фенамідон, фуберидазол, флутоланіл, фураметпір, ізопротіолан, мепроніл, нуаримол, пробеназол, піроквіллон, сильтіофам, тіабендазол, тифлузамід, тіадиніл, трициклазол або трифорин,
- нітрофенілові похідні, такі як бінапакрил, динокап, динобутон або нітрофтал-ізопропіл,
- фенілпіроли, такі, як фенпіклоніл,
- інші фунгіциди, такі, як ацибензолар-S-метил, карпропамід, хлороталоніл, цифлуфенамід, цимоксаніл, дикломезин, диклоцимет, діетофенкарб, едифенфос, етабоксам, фентин-ацетат, феноксаніл, феримзон, фосетил, гексахлорбензол, метрафенон, пенцикурон, пропамокарб, фталід толлоклофос-метил, квінтоцен або зоксамід,
- стробілурини, такі, як флуоксастробін, метоміностробін, орисастробін, пікоксистробін або піраклостробін,
- похідні сульфенової кислоти, такі, як каптафол,
- аміді коричної кислоти й аналогів, такі, як флуметовер.

Як компоненти III та IV придатні, особливо, анілінопіримідини, такі як піриметаніл, мапаніпірим або ципродиніл, зокрема, ципродиніл.

Суміші сполуки I і II з компонентом III кращі. Особливо кращі суміші сполук I і II.

Суміші сполуки I і сполуки II, відповідно, одночасне спільне або роздільне застосування сполуки I і сполуки II відрізняються(ється) гарною ефективністю проти патогенів рису із класу Ascomycetes, Deuteromycetes та Basidiomycetes. Вони можуть застосовуватися при захисті рослин як листяні так і як ґрунтові фунгіциди.

Вони мають особливе значення при боротьбі з великою кількістю різних грибів на культурних рослинах,

таких, як банани, бавовник, овочеві культури (наприклад, огірки, боби та гарбузові рослини, ячмінь, дернина, овес, кава, картопля, кукурудза, плодові культури, жито, соя, томати, виноград, декоративні рослини, цукрова тростина, відповідний посівний матеріал, і, особливо, рис.

Зокрема, вони придатні для боротьби з наступними фітопатогенними грибами:

Blumeria graminis (справжня борошниста роса) на зернових, *Erysiphe cichoracearum* та *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових рослинах, *Podosphaera leucotricha* на яблунях, *Uncinula necator* на виноградних лозах, види *Rhizoctonia* на зернових, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі та дернині, види *Ustilago* на зернових та цукровій тростині, *Venturia inaequalis* на яблуках, види *Bipolaris* та *Drechslera* на зернових, рисі та дернині, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* на полуниці, овочевих культурах, декоративних рослинах та виноградних лозах, види *Mycosphaerella* на бананах, земляному горісі та зернових, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці та ячмені, *Phytophthora infestans* на картоплі та помідорах, види *Pseudoperonospora* на гарбузових рослинах та хмелі, *Plasmopara viticola* на винограді, види *Alternaria* на овочевих та плодівих культур, а також види *Fusarium* та *Verticillium*.

Внаслідок спеціальних умов культивування рослин рису, фунгіциди для рису повинні відповідати іншим вимогам, ніж фунгіциди, які застосовуються при вирощуванні зернових або плодівих культур. Значні відмінності полягають у методі застосування: у випадку рисових культур фунгіцид звичайно вноситься на ґрунт безпосередньо під час або через малий проміжок часу після посіву. Фунгіцид потрапляє до рослини через корінь та у соку рослини транспортується до частин рослини, які підлягають захисту. У зв'язку з цим висока системна активність для фунгіцидів рису є необхідною. При вирощуванні зернових і плодівих культур фунгіцид звичайно наноситься на листя або плоди, тому в цих культурах системність відіграє значно меншу роль.

Для рису типовими є інші патогени, ніж для зернових або плодівих культур. *Pyricularia oryzae* та *Corticium solani* (синонім *Rhizoctonia sasakii*) є збудниками значних захворювань на рослинах рису. *Rhizoctonia sasakii* є єдиним значним у сільському господарстві патогеном з підкласу *Agaricomycetidae*. Цей грибок вражає рослину не як більшість інших грибів через спори, а через інфекцію міцелій.

Особливе значення вони мають при боротьбі з патогенними грибами, такими, як види *Bipolaris* і *Drechslera*, а також *Pyricularia oryzae* на рослинах рису та на їх посівному матеріалі. Зокрема, вони придатні для боротьби проти бурої плямистості на рисі, що викликана *Cochliobolus miyabeanus*.

Крім того, їх можна застосовувати для захисту матеріалів (наприклад, захисту деревини), наприклад, від *Raecium mycelium*.

Сполука I і сполука II можуть застосовуватися одночасно спільно або роздільно або послідовно одна за одною, причому черговість при роздільному застосуванні загалом не впливає на успіх обробки.

Сполука I і сполука II застосовуються звичайно у масовому співвідношенні від 100:1 до 1:100, краще, від 10:1 до 1:10, зокрема від 5:1 до 1:5.

Компоненти III і, у разі потреби, IV домішуються до сполуки I звичайно в співвідношенні від 20:1 до 1:20.

Норми витрати сумішей відповідно до винаходу становлять залежно від вигляду сполуки та бажаного ефекту від 5г/га до 2000г/га, краще, від 50г/га до 1500г/га, зокрема, від 50 до 750г/га.

Норми витрати сполуки I становлять, як правило, від 1 до 2000г/га, краще, від 10 до 1000г/га, зокрема, від 20 до 750г/га.

Норми витрати сполуки II становлять відповідно, як правило, від 1 до 1000г/га, краще, від 10г/га до 750г/га, зокрема, від 20 до 500г/га.

При обробці посівного матеріалу норми витрати суміші становлять від 0,1 до 100г/100кг посівного матеріалу, переважно, від 1 до 50г/100кг, зокрема, від 1 до 10г/100кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами здійснюють роздільне або спільне застосування сполук I та II або сумішей сполук I і II шляхом обприскування або обпилення насіння, сіянців, рослин або ґрунту перед або після висіву рослин або перед або після того, як рослини проросли. Бажано застосування сполук I та II здійснюють шляхом обприскування листя.

Суміші відповідно до винаходу, відповідно, сполуки I та II можна переводити у звичайні композиції, наприклад, розчини, емульсії, суспензії, порошки, тонкі порошки, пасти та грануляти. Форма застосування залежить від мети застосування. Вона в кожному разі повинна забезпечувати тонкий і рівномірний розподіл сполуки відповідно до винаходу.

Композиції відповідно до винаходу можна приготувати відомим чином, наприклад, розведенням діючої речовини розчинниками і/або наповнювачами, за бажанням з застосуванням емульгаторів і диспергаторів. Як розчинники/допоміжні агенти придатні, в основному:

- вода, ароматичні розчинники (наприклад, продукти Solvesso, ксилол), парафіни (наприклад, фракції сирої нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол, пентанол, бензиловий спирт), кетони (наприклад, циклогексанон, гамма-бутиролактон), піроліди (N-метилпіролідон, N-октилпіролідон), ацетати (глікольдіацетат), гліколи, диметилкові амідні кислот жирного ряду, кислоти жирного ряду та складні ефіри кислот жирного ряду. У принципі можуть застосовуватися також і суміші розчинників;

- наповнювачі, такі, як природні гірські породи (наприклад, каоліни, глинозем, тальк, крейда) і синтетичні гірські породи (наприклад, високодисперсна кремнієва кислота, силікати); емульгатори, такі, як неіоногенні й аніонні емульгатори (наприклад, прості ефіри поліоксіетиленових спиртів жирного ряду, алкілсульфонати й арилсульфонати) та диспергатори, такі, як лігнінсульфітні відпрацьовані луки або метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі лігнінсульфофосфатів, фенолсульфофосфатів, нафталінсульфофосфатів, дибутілнафталінсульфофосфатів, алкіларилсульфонати, алкілсульфонати, алкілсульфати, сульфати спиртів жирного ряду, жирні кислоти та сульфатовані гліколеві ефіри спиртів жирного ряду, далі продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфофосфатів з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил фенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір, трибутилфенолполігліколевий ефір,

тристерилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, конденсати спирту та спирту жирного ряду/етиленоксиду, етоксикована рицинова олія, поліоксietиленаалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Для одержання розчинів, що розприскують безпосередньо, емульсій, паст або масляних дисперсій придатні фракції мінеральних масел із середньою - високою точкою кипіння, такі як гас або дизельне масло, далі кам'яновугільні масла, а також масла (олії) рослинного або тваринного походження, аліфатичні, циклічні або ароматичні вуглеводні, наприклад, толуол, ксилол, парафін, тетрагідронафталін, алкіловані нафталіни або їх похідні, метанол, етанол, пропанол, бутанол, циклогексанол, циклогексанон, ізофорон, сильно полярні розчинники, наприклад, диметилсульфоксид, N-метилпіролідон або вода.

Порошок, препарат для розпилення й опудрювання можна одержати за допомогою змішання або спільного розмелу діючих речовин із твердим носієм.

Грануляти, наприклад покриті, просочені або гомогенні, одержують звичайно за допомогою сполучення діючих речовин з твердим наповнювачем. Як тверді наповнювачі використовують, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, 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 та рослинні продукти, такі, як наприклад борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно та борошно горіхової шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові композиції містять загалом від 0,01 до 95мас.% краще від 0,1 до 90мас.% діючої речовини. Діючі речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, краще від 95% до 100% (за спектром ЯМР).

Приклади композицій:

1. Продукти для розведення водою

A) Водорозчинні концентрати (SL)

10мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу розчиняють у воді або у водорозчинному розчиннику. Альтернативно додають змочувальні агенти або інші допоміжні агенти. При розведенні у воді діюча речовина розчиняється.

B) Здатні до диспергування концентрати (DC)

20мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу розчиняють у циклогексаноні при додаванні диспергатора, наприклад, полівінілпіролідону. При розведенні у воді одержують дисперсію.

C) Здатні до емульгування концентрати (EC)

15мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецилбензолсульфонату та етоксилату рицинової олії (по 5% кожного). При розведенні у воді утворюється емульсія.

D) Емульсії (EW, EO)

40мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецилбензолсульфонату та етоксилату рицинової олії (по 5% кожного). Цю емульсію вводять у воду за допомогою емульгуючого пристрою (Ultraturax) і доводять до гомогенної емульсії. При розведенні у воді утворюється емульсія.

E) Суспензії (SC, OD)

20мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу подрібнюють при додаванні диспергатора та змочувального агента і води або органічного розчинника в кульовому млині з мішалкою. При розведенні у воді утворюється стабільна суспензія діючої речовини.

F) Гранулят, який диспергується у воді, та розчинний у воді гранулят (WG, SG) 50мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу тонко подрібнюють при додаванні диспергатора та змочувального агента та за допомогою технічних пристроїв (наприклад, екструзійного пристрою, розпилювальної башти, псевдозрідженого шару) одержують гранулят, що диспергується у воді або розчиняється у воді. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин діючої речовини.

G) Порошок, що диспергується у воді, та розчинний у воді порошок (WP, SP) 75мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу перемелюють при додаванні диспергатора та змочувального агента, а також силікагелю в роторно-статорному млині. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин діючої речовини.

2. Продукти для безпосереднього застосування

H) Порошки (DP)

5мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу тонко подрібнюють і ретельно перемішують з 95 % тонкого каоліну. У такий спосіб одержують засіб для розпилення.

I) Грануляти (GR, FG, GG, MG)

0,5мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу тонко подрібнюють і зв'язують з 95,5% наповнювачів. Звичайним способом, який застосовують при цьому, є екструзія, розпилювальне сушіння або обробка у псевдозрідженому шарі. Одержують гранулят для безпосереднього застосування.

J) ULV - розчини (UL)

10мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу розчиняють в органічному розчиннику, наприклад, ксилолі. Одержують продукт для безпосереднього застосування.

Діючі речовини можуть застосовуватися як такі, у формі своїх препаративних форм або у формах, що приготавляють з них, наприклад, приготавлятися у формі призначених для безпосереднього обприскування розчинів, порошоків, суспензій або дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для опудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, опудрювання або поливу. Форми застосування залежать від мети застосування, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл діючих речовин за винаходом.

Водні композиції можуть бути приготовлені з концентратів емульсій, паст або змочувальних порошків (порошки для розпилення, масляні дисперсії) за допомогою додавання води. Для одержання емульсій, паст або масляних дисперсій речовини можна як такі або розчинені в маслі або розчиннику гомогенізувати у воді за допомогою змочувальних агентів, адгезійних складів, диспергаторів або емульгаторів. Також можуть бути приготовлені концентрати, що придатні для розведення водою, які складаються з діючих речовин і змочувальних агентів, адгезійних складів, диспергаторів або емульгаторів або масла.

Концентрації діючих речовин у композиціях можуть варіюватися в широкому діапазоні. Загалом такі концентрації становлять від 0,0001 і до 10%, краще від 0,01 і до 1%.

Діючі речовини можуть також застосовуватися з великим успіхом згідно з способом низьких об'ємів застосування Ultra-Low-Volume (ULV), причому можливо застосування композицій з більш ніж 95мас.% діючої речовини або навіть діючої речовини без домішок.

До діючих речовин можна домішувати масла різних типів, змочувальні агенти, домішки, гербіциди, фунгіциди, інші пестициди, бактерициди у разі потреби безпосередньо перед застосуванням (суміш у баку). Ці засоби можуть домішуватися до засобів відповідно до винаходу у масовому співвідношенні від 1:10 до 10:1.

Сполуки I та II, відповідно, суміші або відповідні композиції застосовуються таким чином, що патогенні гриби або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали та приміщення, що підлягають захисту від них, обробляють фунгіцидною активною кількістю суміші, відповідно, сполуками I та II при роздільному внесенні. Застосування може здійснюватися перед або після ураження патогенними грибами.

Фунгіцидна активність сполук та сумішей може бути показана за допомогою наступних експериментів:

Діючі речовини приготують окремо або спільно як основний розчин з 0,25мас.% діючої речовини в ацетоні або диметилсульфоксиді. До цього розчину додають 1мас.% емульгатора Uniperol® EL (змочувальний агент з емульгувальною та диспергуючою дією на базі етоксированих алкілфенолів) і розбавляють водою до бажаної концентрації.

Приклад застосування - захисна дія проти бурої плямистості рису, що викликана *Cochliobolus miyabeanus*

Листя вирощених у горщиках паростків рису сорту "Tai-Nong 67" обприскують водною суспензією діючої речовини в нижченаведеній концентрації до утворення крапель. Наступного дня рослини інокують водною суспензією спор *Cochliobolus miyabeanus*. Після цього дослідні рослини поміщають на 6 днів у кліматрон при температурі 22-24°C та відносній вологості повітря 95-99%. Потім візуально визначають ступінь розвитку ураження на листках.

Оцінку здійснюють визначенням ураженої поверхні листків у відсотках. Ці відсоткові значення перераховують в ефективність.

Ефективність (W) розраховують за формулою Абота:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100, \text{ де}$$

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин у % та

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %.

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

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

Формула Колбі:

$$E = x + y - x \cdot y / 100, \text{ де}$$

E - очікувана ефективність, виражена у % відносно необробленого контролю, при застосуванні суміші з діючих речовин A та B з концентраціями a та b;

x - ефективність, виражена у % відносно необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини A з концентрацією a;

y - ефективність, виражена у % відносно необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини B з концентрацією b.

Таблиця А

Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування [млн.ч.]	Ефективність у % відносно необробленого контролю (90% ураження)
1	Контроль (необроблений)	-	
2	I	4	33
3	II (флудіоксоніл)	4 1	33 0

Таблиця В

Суміші відповідно до винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин. Концентрація. Співвідношення компонентів суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
4	I+II 4+1млн.ч 4:1	83	33
5	I+II 4+4млн.ч 1:1	94	56

*) розрахована за формулою Колбі ефективність

Приклад застосування 2 - ефективність проти хвороби листової піхви рису, що викликана *Corticium sasakii*
Листя вирощених у горщиках паростків рису сорту "Tai-Nong 67" обприскують водною суспензією діючої речовини в нижченаведеній концентрації до утворення крапель. Наступного дня у горщики поміщають інфіковані *Corticium sasakii* зерна вівса (по 5 зерен на горщик). Після цього дослідні рослини поміщають на 6 днів у камеру з температурою 26°C та максимальною відносною вологістю повітря. Через 11 днів на необроблених, однак інфікованих контрольних рослинах хвороба піхви листків розвилася настільки, що ураження можна було визначити візуально у %.

Оцінку здійснюють аналогічно прикладу 1.

Таблиця С

Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування	Ефективність у % відносно необробленого контролю (95% ураження)
6	Контроль(необроблений)	-	
7	I	4	37
8	II (флудіоксоніл)	4 1	6 0

Таблиця D

Суміші відповідно до винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин. Концентрація Співвідношення компонентів суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
9	I+II 4+1млн.ч 4:1	84	37
10	I+II 4+4млн.ч 1:1	90	41

*) розрахована за формулою Колбі ефективність

З результатів експериментів випливає, що встановлена ефективність при всіх співвідношеннях компонентів суміші вища, ніж попередньо розрахована за формулою Колбі.