

Синергічна протигрибкова композиція для захисту рослин, плодів, насіння, яка містить імазаліл, його сіль, стереоізомер або суміш стереоізомерів та епоксіконазол, його сіль, стереоізомер або суміш стереоізомерів. Використовують вказану композицію для захисту рослин або фруктів від грибків.

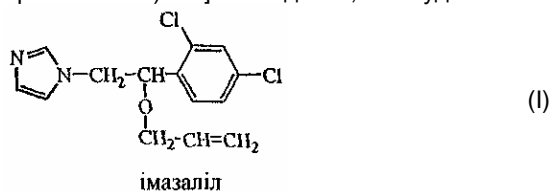
Різноманітні класи сполук відомі як протимікробні і, зокрема протигрибкові. Серед цих класів група імідазола і похідних триазола привертає увагу і деякі з цих сполук зараз широко використовуються як антимікробні, зокрема, протигрибкові засоби.

Далі, відома фунгіцидна комбінація, що містить дві або більше фунгіцидних активних сполук. В патенті DE-A-2916853 описують комбінацію фенофурану, тіабендазолу і імазалілу для лікування злакових зерен. В патенті DE-A-2922292 описують комбінацію фуран-3-карбоксаміду, імазалілу і(або) тіабендазолу. В патенті DE-A-2823818 описують суміш 2,4,5-триметил-N-феніл-3-фуранкарбоксаміду з імазалілом і(або) тіабендазолом. І в патенті EP-0,336,489 описують синергічну композицію імазалілу і пропіконазолу.

Зараз відомо, що сполуки імазаліл та епоксіконазол діють синергічно.

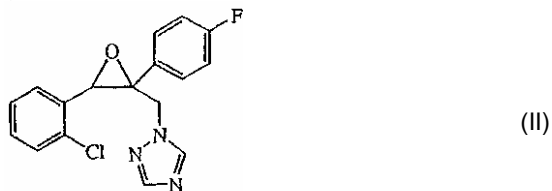
Даний винахід стосується суміші або композиції, яка містить імазаліл у вигляді солі, стереоізомеру або суміш стереоізомерів та епоксіконазол у вигляді солі, стереоізомеру або суміш стереоізомерів в кількості, що призводить до взаємного синергічного протигрибкового ефекту, а також наповнювачів.

Імазаліл, як зазначено в прототипі, є генеричним ім'ям сполуки (\pm) -1-[2-(2,4-діхлорфеніл)-2-(2-пропенілокси)етіл]-1H-імідазол, чия будова може бути представлена формулою:



Ця сполука, її синтез, також як і протигрибкові властивості, описані в патенті США U.S. Pat. No. 3,658,813.

Епоксіконазол, також відомий як BAS 480F, є генеричним ім'ям сполуки цис-(\pm)-1-[[3-(2-хлорофеніл)-2-(4-фторфеніл)оксираніл]метіл]-1H-1,2,4-тріазол, чия будова може бути представлена формулою:



епоксіконазол

Ця сполука, її синтез, також як і протигрибкові властивості, описані в патенті EP-A-0,196,038.

Активні інгредієнти (I) і (II) для використання в суміші або композиції згідно даного винаходу можуть бути застосовані як у вигляді стереохімічних сумішей, так і у вигляді чистих стереоізомерів.

Активні інгредієнти (I) і (II) можуть бути представлені в формі основи і в формі солі, останню отримують шляхом реакції між основною формою і відповідною кислотою. Відповідними кислотами, до яких відносяться, наприклад, неорганічні кислоти, такі як гідрогалові кислоти: фтористоводнева кислота, хлористоводнева кислота, бромистоводнева і йодистоводнева кислоти, сірчана кислота, азотна кислота, фосфорна кислота, фосфінова кислота і тому подібне; або органічні кислоти, такі як, наприклад, оцтова, пропанова, гідроксіоцтова, 2-гідроксіпропанова, 2-оксопропанова, щавлева, пропандікислота, бутандікислота, (Z)-2-бутандікислота, (E)-2-бутандікислота, 2-гідроксібутандікислота, 2,3-дігідроксібутандікислота, 2-гідроксі-1,2,3-пропантрикарбоксилова, метансульфонова, етансульфонова, бензенсульфонова, 4-метилбензенсульфонова, циклогексансульфамова, 2-гідроксibenзойна, 4-аміно-2-гідроксibenзойна та тому подібні кислоти.

Зокрема сольовими формами імазалілу (I) є сульфат, фосфат, ацетат, нітрат або фосфіт.

Термін "сольові форми" також охоплює металеві комплекси, які можуть формувати основні компоненти (I) або (II). Один з компонентів може існувати як комплекс, а інші - ні; або обидва компоненти можуть існувати як комплекси. Металевий комплекс, як згадано вище, включає в себе комплекс, який формується між однією або більше молекулами активного інгредієнту та однією або більше органічними або неорганічними солями металів. Прикладами вказаних органічних або неорганічних солей є галогеніди, нітрати, сульфати, фосфати, ацетати, трифторацетати, трихлорацетати, пропіонати, тартрати, сульфонати, такі як метилсульфонати, 4-метилфенілсульфонати, саліцилати, бензоати і тому подібні сполучення з металами другої головної групи періодичної системи, наприклад, з солями кальцію і магнію, третьої або четвертої головних груп періодичної системи, наприклад, алюмінієм, оловом, свинцем, також як і з представниками з першої по восьму підгруп періодичної системи, таким як, наприклад, хром, магній, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк і тому подібне. Бажані метали, які відносяться до елементів четвертої групи. Метали можуть бути представлені в будь-якій можливій валентності. Іони металів можуть бути представлені у будь-якій можливій валентності, більш бажаним металом є мідь, яка найбільш вигідно використовується у двовалентній формі Cu(II). Прийнятними сполуками міді є сульфат міді, ацетат міді, гідроксид міді, оксид міді, борат міді, фторид міді і зокрема - гідроксид карбонат міді Cu(OH)₂ CuCO₃. Комплекси можуть бути моно- і поліциклічними, їх органічна молекула може містити один або більше лігандів.

Термін "сіль" який був використаний в прототипі, також охоплює сольвати, які можуть утворювати активні інгредієнти з хімічними формулами (I) і (II). Прикладами таких сольватів є гідрати, алкоголяти і тому подібне.

Співвідношення між активними інгредієнтами з формулами (I) і (II) може варіювати у відносно широкому обсязі значень і буде залежати від цілей застосування, однак співвідношення має бути таким, щоб обидва

активних інгредієнта діяли синергічно. Зокрема передбачається, що композиція, згідно даного винаходу, містить принаймні 750мг/л (I) і принаймні 187,5мг/л (II). Зокрема, вказана композиція містить речовину (I) у концентрації від 750мг/л до 1500мг/л і речовину (II) в концентрації від 187,5мг/л до 750мг/л. Вказані концентрації (I) і (II) взяті в їх основному еквіваленті.

Кількість кожного з активних інгредієнтів в композиції, згідно даного винаходу, має бути такою, яка б дозволяла отримати синергічний протигрибковий ефект. Зокрема передбачається, що в композиції яка має застосовуватись безпосередньо на рослини або в місці їх розташування, концентрація імазаліла, що взята у якості основного еквівалента, повинна становити від 750мг/л до 1500мг/л; передбачається, що концентрація епоксиконазола що взята за основний еквівалент, повинна становити від 187,5мг/л до 750мг/л. Активні інгредієнти можуть бути виготовлені у вигляді восків з метою покриття або нанесення на плоди, зокрема на цитрусові плоди. Вказані активні інгредієнти також можуть бути використані у будь-якій формі рідинної лікувальної системи. Для практичного застосування вказані композиції можуть бути отримані з концентратів, таких як, наприклад, концентрат, що емульгується, суспензійних концентратів або з розчинних концентратів, після розчинення їх у воді або органічних розчинниках, ці концентрати підпадають під поняття "композиція", яке використовували у визначенні даного винаходу.

Концентрат, що емульгується, є рідиною, гомогенна суміш активних інгредієнтів за формулами (I) і (II) застосовується як емульсія після розчинення у воді. Суспензійний концентрат є стабільною суспензією активних інгредієнтів у рідині, яка перед застосуванням має бути розведена водою. Розчинний концентрат є рідиною, гомогенна суміш застосовують як справжній розчин активних інгредієнтів після їх розчинення у воді.

Синергічна суміш, за даним винаходом, є активною проти широкого спектру грибків. Прикладами таких грибків можуть бути названі Ascomiceles (Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula, Aureobasidium, Sclerophoma); Basidiomycetes (Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia, Coniophora, Serpula, Poria, Uromyces, Gloeosporium, Lentinus, Coriolus, Irpex); неспорові гриби (Botrytis, Helminthosporium, Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia, Penicillium, Geotrichum).

Синергічним сумішам, згідно даного винаходу, притаманна визначна лікувальна, профілактична і системна фунгіцидна активність щодо захисту рослин, зокрема, культурних рослин. Дана суміш може бути використана для захисту рослин або частин рослин, таких як, наприклад, плоди, квітки, листя, стебла, коріння, клубні рослин або культурних рослин інфікованих, уражених або пошкоджених мікроорганізмами, де частини рослин є захищеними від цих мікроорганізмів.

Суміші, згідно даного винаходу, демонструють системну активність. Також, вони можуть бути використані для дезінфекції насіння (плодів, клубнів, злакових зерен) і для лікування рослинних лоцій, так само, як і для боротьби проти фітопатогенних грибків, що знаходяться у ґрунті. Суміші даного винаходу є особливо привабливими через їх добру толерантність до рослин і відсутність проблем забруднення оточуючого середовища (невелика кількість, що наноситься).

В якості прикладів широкого різноманіття культурних рослин, для лікування яких можуть бути застосовані композиції відповідно даного винаходу, можна назвати злакові: пшениця, ячмінь, жито, овес, рис, сорго і тому подібне; буряк, в тому числі цукровий і кормовий; плоди типу "яблуко" і "кістянка", а також ягоди: яблука, груші, сливи, персики, мигдаль, вишні, суниці, малина, чорна смородина; бобові рослини: боби, сочевиця, горох, соя; олійні рослини: капуста, гірчиця, мак, оливи, соняшник, кокос, рослина касторового масла, какао, арахіс; гарбузяні: гарбуз пепло, колючий огірок, диня, огірки, великоплідний гарбуз; волокнисті рослини: хлопок, льон, конопля, джут; цитрусові: померанець, лимон, грейпфрут, мандарин; овочі: шпинат, латук, спаржа; такі, як капуста і репа, морква, лук, томати, картопля, гіркий та солодкий перець; лавроподібні рослини: авокадо, коричне дерево, камфорне дерево; такі рослини як кукурудза, тютюн, горіхи, кава, цукрова тростина, чай, грона, хміль, банани, каучуконосні рослини так само, як і декоративні рослини: квіти, кущі, листяні і вічнозелені дерева такі, як хвойні. Ця численна кількість культурних рослин надається з метою ілюстрації винаходу і не обмежує його.

Бажано, щоб композиція активних інгредієнтів з формулами (I) і (II) застосовувалась як композиція. Активні інгредієнти з формулами (I) і (II) можуть бути нанесені на рослини або їх лоції одночасно або, також, послідовно, протягом проміжку часу, обраного таким чином, що дозволяв би діяти обома активним інгредієнтам синергічно, наприклад - протягом 24 годин. При такому нанесенні активні інгредієнти можуть використовуватись, разом із загальноприйнятими ад'ювантами, такими як носії, поверхнево-активні речовини або інші корисні домішки. Відповідно, даний винахід також стосується продуктів, що включають в себе сполуки з формулою (I), її сіль, стереоізомер або суміш стереоізомерів та з формулою (II), її сіль, стереоізомер або суміш стереоізомерів, представлених у вигляді комбінації для одночасного, окремого або послідовного застосування для боротьби з грибами. Такі продукти можуть розташовуватись у відповідній упаковці, до якої відносяться контейнери з обома активними інгредієнтами, бажано в рецептурній формі. Такі рецептурні форми, за звичай, мають таку саму композицію, яка описана для рецептур, що містять обидва активних інгредієнта.

Відповідні носії і ад'юванти, які використовуються у композиції даного винаходу, можуть бути твердими або рідинними, що залежить від відповідних рецептурних субстанцій, таких як, наприклад, природні або регенеровані мінеральні субстанції, розчинники, диспергуючі агенти, поверхнево-активні речовини, зволожуючі агенти, клейкі агенти, загущувачі, зв'язуючі агенти, добрива або антифризи.

Особливим способом застосування активної композиції, яка містить принаймні один з активних інгредієнтів з формулою (I) або з формулою (II) є їх застосування на частини рослин, що ростуть понад землею, зокрема - нанесення на листя (листова нанесення). Кількість нанесень і дозу, що застосовують, обирають в залежності від біологічних і кліматичних умов існування об'єкту який піддається лікуванню. Проте активний інгредієнт може, також, бути нанесений на ґрунт, тоді він проникає у рослини через кореневу систему (системна дія), у випадку, коли на гніздо рослини розпилена рідинна композиція, або якщо сполуки додані у ґрунт у твердому вигляді, наприклад у формі грануляту (ґрунтова нанесення). Сполуки з формулами (I) і (II) можуть також наноситись на сім'я, коли зерна послідовно змочують у рідинних композиціях активних інгредієнтів або наносять на них попередньо змішану композицію.

Композиція даного винаходу є зокрема корисною при лікуванні зібраних плодів, особливо цитрусових

плодів. В наведеному далі прикладі плоди обприскують або занурюють, або змочують у рідинній формі композиції, або покривають плоди воскового композицією. Таку воскову композицію зручно виготовляють шляхом змішування суспензійного концентрату з відповідним воском. Рецептурна форма для обприскування, занурення або зволоження може бути виготовлена шляхом розчинення у водному середовищі концентрату, такого як концентрат, що емульгується, суспензійний концентрат, або розчинна рідина. У більшості випадків такий концентрат складається з активних інгредієнтів, диспергуючих або підтримуючих (поверхнево-активних) агентів, згущувачів, невеликої кількості органічних розчинників, зволожуючих агентів, при необхідності - антифризів, і води.

Комбінація активних інгредієнтів з формулами (I) і (II) може, за звичай, бути застосована як композиція. Активні інгредієнти з формулами (I) і (II) можуть бути нанесені одночасно або послідовно на рослини або їх лоції, при необхідності з домішкою ад'ювантів, які використовуються при виготовленні рецептур, наприклад з носіями, поверхнево-активними речовинами та іншими додатковими агентами, які можуть посилити ефект застосування.

Окрім обох вищевказаних активних інгредієнтів з формулами (I) і (II) композиція, відповідно даному винаходу, може також містити інші активні інгредієнти, наприклад - антимікробні речовини, зокрема фунгіциди, також інсектециди, акарициди, нематодіци, гербіциди, регулятори росту рослин і удобріння.

Активні інгредієнти з формулами (I) і (II) використовують у незмінній формі або, бажано, з ад'ювантами, які застосовують при виготовленні рецептур. Їх виготовляють шляхом виконання наступних процедур з концентратами, що емульгуються, розчинами, що розчиняються або безпосередньо розпилюються, розчинними емульсіями, порошками, що змочуються, порошками, що розчинюються, дусті, грануляти та, також, інкапсульовані у полімерну оболонку речовини. Природа композицій, методи їх застосування, такі як, обприскування, розпилення, розсіювання або поливу, обирають в залежності від об'єктів до яких вони мають застосовуватись і обставин.

Рецептурні форми, наприклад: композиції, препарати або суміші, що містять активні інгредієнти і, де необхідно, тверді або рідинні ад'юванти, виготовляють шляхом гомогенного змішування і/або подрібнення активних інгредієнтів разом з наповнювачами, такими як розчинники, тверді носії, де необхідно - поверхнево-активні речовини (сурфактанти).

Відповідними розчинниками є ароматичні вуглеводи, бажано ті, що мають від 8 до 12 атомів вуглецю, наприклад - диметилбензеніві суміші або заміщені нафталіни, фталати, такі як дібутил фталат або діактил фталат, аліфатичні або аліциклічні вуглеводи, такі як циклогексан або парафіни, спирти та гліколі та їх прості і складні ефіри, такі як етиловий спирт, етиленгліколь, монометиловий або моноетиловий ефір етиленгліколю, кетони, такі як циклогексанон, активні полярні розчинники, такі як N-метил-2-піралідон, диметилсульфоксид або диметилформамід, так само як і рослинні олії або епоксидовані рослинні олії, такі як епоксидована кокосова або соєва олія; вода.

Тверді носії, що використовують для виготовлення дустів та дисперсійних порошоків за звичай є натуральними мінеральними наповнювачами, такими як кальцит, тальк, каолін, монтморілоніт або атапульгіт. З метою покращання фізичних властивостей можливо додавати вискодисперсну кремневу кислоту або вискодисперсні абсорбуючі полімери, відповідні гранульовані абсорбуючі носії належать до пористого типу, наприклад: пемза, уламки цегли, сепіоліт або бентоніт; відповідними несорбуючими носіями є такі матеріали як кальцит або пісок. Додамо, що можна використати велику кількість прегранульованих матеріалів органічного і неорганічного походження, зокрема доломіт або порошкоподібні рослинні залишки.

Відповідні поверхнево активні речовини, які використовують в композиції даного винаходу є неіонними, катіонними та/або аніонними сурфактантами, що мають добрі емульгуючі, диспергуючі та зволожуючі властивості. Під терміном "сурфактанти" також розуміють суміші сурфактантів.

Відповідні носії та ад'юванти для використання у композиції даного винаходу можуть бути твердими і рідинними і відносяться до відповідних субстанцій, таких як, наприклад, натуральні і синтезовані мінеральні речовини, розчинники, дисперсанти, поверхнево-активні речовини, зволожуючі агенти, адгезивні, ущільнюючі, зв'язуючі агенти, добрива, антифризи, репеленти, кольорові домішки, інгібітори корозії, водовідштовхуючі агенти, сікати, УФ-стабілізатори та інші активні інгредієнти, які використовують у виготовленні рецептур для лікування рослин або їх лоцій, або для лікування рослинних продуктів, зокрема, для лікування дерев.

Відповідними аніонними сурфактантами можуть бути і водорозчинні мила і водорозчинні синтетичні поверхнево-активні речовини.

Відповідні мила - це солі лужних металів, солі лужноземельних металів, заміщені та незаміщені амонієві солі вищих жирних кислот (C_{10} - C_{22}), наприклад натрієві або калієві солі олеїнової або стеаринової кислоти, або суміші природних жирних кислот яка може бути отримана з кокосової олії або з олеомаргарину. Додамо, що тут можуть бути згадані метилтаурінові солі жирних кислот.

Частіше, однак, використовують так звані синтетичні поверхнево-активні речовини, особливо сульфонати і сульфати жирних кислот, сульфоновані похідні бензімідазолу або алкіларилсульфонати. Сульфонати і сульфати жирних кислот за звичай виступають у формі солей лужних металів, солі лужноземельних металів, заміщені та незаміщені амонієві солі і містять алкільний радикал, що має від 8 до 22 атомів вуглецю, вказаний алкіл також охоплює радикали, що є похідними від ацильних радикалів, наприклад натрієва або кальцієва сіль лігносульфокислот, додецилсульфату або суміші жирних спиртових сульфатів, отриманих з природних жирних кислот. Ці сполуки також охоплюють солі сірчанокислих і сульфокислих ефірів етиловихоксидних адуктів. Бажано, щоб сульфоновані похідні бензімідазолу містили 2 групи сульфокислоти і один жирнокислий радикал, який містить від 8 до 22 атомів вуглецю. Прикладами алкіларилсульфонатів є натрієва, кальцієва або триетаноламініові солі додецилбензолсульфокислоти, дібутилнафталінсульфо-кислоти або продукт конденсації нафталін-сульфокислоти/формальмдегіда. Також прийнятними є відповідні фосфати, наприклад, солі фосфорнокислого ефіру адукту р-нонілфенолу з 4-14 молями етиленоксиду, або фосфоліпіди.

Неіонні поверхнево-активні речовини - бажано, - поліглікольні ефіри, похідні аліфатичних або циклоаліфатичних спиртів, або насичених чи ненасичених жирних кислот і алкілфенолів, вказані похідні

містять 3-10 гліколь-ефірних груп і 8 -20 атомів вуглецю в вуглеводній (аліфатичній) ланці і 6-18 атомів вуглецю в алкільній ланці алкілфенолів. Інші прийнятні неіонні поверхнево-активні речовини - водорозчинні продукти приєднання оксиду поліетилену до пропиленгліколю, етилендіамінопропиленгліколю, що містять від 1 до 10 атомів вуглецю в алкільній ланці, де продукти приєднання (адукти) містять 20-250 груп ефіру етиленгліколю і 10-100 груп ефіру пропиленгліколю. За звичай ці сполуки містять від 1 до 5 одиниць етиленгліколю на одиницю пропиленгліколю.

Показовим прикладом неіонних поверхнево-активних речовин є ноніфенолполіетоксіетаноли, полігліколеві ефіри касторової олії, продукти приєднання оксидів пропилену/поліетилену, трибутилфеноксіполіетоксіетанол, поліетиленгліколь і октилфеноксіполіетоксіетанол. Жирнокислі ефіри поліетиленсорбітану, такі як поліоксіетиленсорбітан триолеат, також є прийнятними неіонними поверхнево-активними речовинами.

Катіонні поверхнево-активні речовини - це, бажано, четвертинні амонієві солі, які містять в N - позиції принаймні один алкіловий радикал C₈-C₂₂, інші замісники - незаміщені або галоїдзаміщені низькі алкільні, бензильні або низькогідроксильні алкільні радикали. Бажано, щоб солі були у формі галідів, метилсульфатів або етилсульфатів, наприклад стеарилтриметиламонію хлорид або бензилді(2-хлоретил)етиламонію бромід.

Поверхнево-активні речовини, які звичайно використовують при виготовленні рецептур, описані, наприклад, в наступних публікаціях: "McCulchcon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981; H. Stache, "Tensid - Taschenbuch", 2nd Edition, C. Hanser Verlag, Munich & Vienna, 1981, M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81.

Особливо вигідними добавками, корисними для поліпшення нанесення і зниження дози активних інгредієнтів є природні (тваринні або рослинні) або синтетичні фосфоліпіди цефалінового або лецитинового типу, таких як, наприклад, фосфатидилетаноламін, фосфатидилсерін, фосфатидилгліцерин, лізолецитин або кардіоліпін. Ці фосфоліпіди можуть бути отримані з тваринних або рослинних клітин, зокрема з мозкової, серцевої або печінкової тканин, яєчних жовтків або соєвих бобів. Прийнятні такі фосфоліпіди, які, наприклад, є у фосфатидилхлоринової суміші. Синтетичні фосфоліпіди - це, наприклад, діоктанілфосфатидилхолін і діпальмітоїлфосфатидилхолін.

При використанні рідинної рецептурної форми, зокрема водної або спиртової, рекомендують додавати відповідні поверхнево-активні речовини, або катіонного, або аніонного, або нейтрального типу. Зокрема, вказані поверхнево-активні речовини будуть належати до катіонного типу, конкретніше - ця поверхнево-активна речовина належить до четвертинної амонієвої солі або до суміші четвертинних амонієвих солей. Ці четвертинні амонієві поверхнево-активні речовини охоплюють, наприклад, амонієві солі, що мають чотири вуглеводних радикала, які можуть бути вільно заміщені галоїдним, фенільним, заміщеним фенільним або гідроксильним радикалом; ці вуглеводні радикали є, зокрема, алкільними або алкенильними радикалами; вони також можуть бути похідними жирних кислот або спиртів, наприклад, цетил, лаурил, пальмітил, мірістил і тому подібне, або похідні гідролізатів з кокосової олії, олеомаргарин, соєвої олії, або їх гідрогенізовані форми і тому подібне.

Прикладами таких четвертинних амонієвих солей є ті, що належать до типу галоїдів триметилалкіламонію, наприклад: триметилдециламонію хлорид, триметилдодециламонію хлорид, триметилолеомаргаринамонію хлорид, триметилолеїламонію хлорид; або типу галоїдів диметилалкілбензиламонію, наприклад: диметилдецилбензиламонію хлорид, диметилдодецилбензиламонію хлорид, диметилгексадециламонію хлорид (загальновизначений, як "цеталконію хлорид"), диметилоктадецилбензиламонію хлорид, диметилкокобензиламонію хлорид, диметилолеомаргаринбензиламонію хлорид і зокрема - диметил(C₈₋₁₈)бензиламонію хлорид, загальновідомий як "бензалконію хлорид"; галоїди диметилдіалкіламонію, наприклад: диметилдіоктилмонію хлорид, диметилдідециламонію хлорид, диметилдідодециламонію хлорид, диметилдікокоамонію хлорид, диметилдіолеомаргаринамонію хлорид, диметилдіоктилдециламонію хлорид, диметилдодецилоктиламонію хлорид, диметил дігідрогенізований олеомаргарин амонію хлорид.

Терміни "коко", "олеомаргарин" і "гідрогенізований олеомаргарин", які використані у наведених прикладах четвертинних амонієвих солей, визначають ті вуглеводні радикали, що походять від гідролізатів кокосової олії, олеомаргарину або гідрогенізованого олеомаргарину.

Окрім обох вищезгаданих активних інгредієнтів з формулами (I) і (II), композиції, згідно даного винаходу, можуть містити інші активні інгредієнти, наприклад, інші антимікробні речовини, зокрема фунгіциди, також інсектициди, акарициди, нематоциди, гербіциди, регулятори росту рослин, добрива. Антимікробні агенти, які можуть бути використані в комбінації з активними субстанціями, можуть бути віднесені до продуктів наступних класів: похідні фенолу, такі як 3,5-діхлорфеніл, 2,5-діхлорфеніл, 3,5-дібромфеніл, 2,5-дібромфеніл, 2,5-(3,5)-діхлор-4-бромфеніл, 3,4,5-трихлорфеніл, хлоровані гідродифенілефіри, такі як, наприклад, 2-гідроксі-3,2',4'трихлордифенілефір фенілфенолу, 4-хлор-2-фенілфеніл, 4-хлор-2-бензилфеніл, діхлорофеніл, гексахлорофеніл; альдегіди, такі як формальдегід, глютаралдегід, саліцилалдегід; спирти, такі як феноксіетанол; активні антимікробні засоби - карбоксильні кислоти та їх похідні; органометалічні сполуки, такі як сполуки трибутилтіну; сполуки йоду, такі як йодофори, сполуки йодонію; моно-, ді- і поліаміни такі як, додециламін або 1,10-ді(n-геїтил)-1,10-діамінодекан; сульфонові і фосфонові сполуки; меркаптосполуки, так само, як і їх луги, лужноземельні солі і солі важких металів, такі як 2-меркаптопірідин-N-оксид та його натрієва та цинкова сіль, 3-меркаптопірідазин-2-оксид, 2-меркаптохінокалінін-1-оксид, 2-меркапто-хінокалінін-ді-N-оксид, так само, як і симетричні дісульфіди згаданих меркаптосполук; сполуки сечовини, такі як трибром- або трихлоркарбаніліди, діхлортрифторметил-діфенілсечовина; трибромсаліциланілід; 2-бром-2-нітро-1,3-дігідроксіпропан; діхлорбензоксазолон; хлоргексидин; ізотіа- і бензізотіазолонові похідні.

Інсектициди, які можуть бути використані в композиціях згідно даного винаходу, належать до наступних класів: інсектициди, які мають природне походження, наприклад: нікотин, ротенон, піретрум і тому подібне; хлоровані вуглеводи, наприклад: ліндан, хлордан, ендосульфат і тому подібне; органічні фосфорні сполуки, наприклад: азінфос-етил, азінфос-метил, 1-(4-хлорфеніл)-4(О-етил, S-пропил)фосфорил-оксіпіразол,

хлорпіріфос, кумафос, деметон, деметон-S-метил, діазінон, діхлорвос, діметоат, етопрофос, етрімфос, фенітротіон, фентіон, гептенофос, паратіон, паратіонметил, фосалон, фоксім, піріміфос-етил, профенофос, протіофос, сульфпрофос, тіазофос, трихлорофон; карбамати, наприклад: альдікарб, бендіокарб, карбарил, карбофуран, карбосульфат, клеотокарб, 2-(1-метилпропил)фенілметилкарбомат, бутоксикарбоксим, феноксикарб, ізопрокарб, метомил, метіокарб, оксамил, пірімікарб, промеккарб, пропаксур, тіодікарб; біологічні інсектициди, наприклад продукти, що одержані з *Bacillus thuringiensis*; синтетичні піретроїди, наприклад: алетрин, альфаметрин, біоресметрин, біфентрин, циклопротрин, цифлутрин, цифалотрин, циперметрин, декаметрин, дельтаметрин, фенпропатрин, фенфлутрин, фенвалерат, флуцитринат, флуметрин, флувалінат, галотрин, перметрин, ресметрин, і тралометрин, альфа-ціано-3-феніл-2-метилбензил-2,2-діметил-3-(2-хлор-2-трифторметилвініл)-циклопропан-карбоксилат; рганосіліконові сполуки, такі як діметилфенілсілілметил-3-феноксібенилові ефіри, наприклад: діметил(4-етоксіфеніл)-сілілметил-3-феноксібениловий ефір або діметилфенілсілілметил-2-феноксі-6-піридилметилові ефіри, наприклад: діметил(9-етоксі-феніл)сілілметил-2-феноксі-6-піридилметиловий ефір або [(феніл)-3-(3-феноксіфеніл)пропіл]-(діметил)сілани, сілафлуофен; нітроіміни та нітрометилени, наприклад: 1-(6-хлор-3-піридинілметил)-4,5-дигідро-N-нітро-1H-імідазол-2-амін (імідаклопрід); сполуки бензоїлсечовини, наприклад: люфенурон, гексафлумурон, флуфеноксіурон.

Подальшим аспектом даного винаходу є забезпечення способу боротьби з грибками, який охоплює одночасне або послідовне лікування рослин або їх лоцій ефективною фунгіцидною кількістю імазалілу, у вигляді солі, стереоізомеру або суміші стереоізомерів і епоксіконазолу, у вигляді солі, стереоізомеру або суміші стереоізомерів.

Синергічна дія імазаліла і епоксіконазола може бути продемонстрована *in vitro*, але також і *in vivo* на прикладі померанців, заражених, наприклад, *Geotrichum candidum*, і поміщених у відповідну ріднину рецептурну форму, яка містить обидва активних інгредієнта.

Наступні приклади призначені для ілюстрації і не обмежують можливості даного винаходу в усіх його аспектах.

Приклади

A. Біологічні приклади

Приклад 1

Сполуки: імазаліл був застосований у вигляді імазаліла сульфату, який містить 75% основи імазалілу. Епоксіконазол був застосований у вигляді препарату "Опус™", у рецептурній формі, яка містить 125г на литр. "Опус™" є комерційним продуктом фірми BASF.

Інокуляція: інокулят *Geotrichum candidum* був виготовлений шляхом суспендування певної кількості конідій та/або фрагментів міцелію в стерильній дистильованій воді. Неліковані, повністю очищені померанці були використані як експериментальні об'єкти. Кожний фрукт був заражений в 3 місцях, які були розташовані на однакових відстанях одне від одного вздовж периметра, зараження виконували 10-мм буром, який попередньо був занурений в інокулят. Для кожної лікувальної концентрації використовували два фрукта.

Лікування: через чотири години після зараження були подані лікуванню, шляхом занурення їх в тест-розчин протягом однієї хвилини.

Концентрація речовин: кожна сполука була використана у трьох концентраціях: середня концентрація, вдвічі вища і вдвічі нижча концентрація. В попередньому експерименті середня концентрація для кожної з сполук була визначена як така концентрація, при якій сполука виявляє тільки часткову ефективність. В цьому випадку шанси визначити можливий синергізм між сполуками були оптимальними. Наступні концентрації (в мг/л) імазаліла і епоксіконазола були комбіновані у всіх можливих варіантах:

Епоксіконазол: 750/375/187,5/0

Імазаліл: 1500/750/375/0

Після лікування померанці зберігали в темряві в пластикових коробках при кімнатній температурі.

Оцінка: після шести і восьми діб кожне з місць зараження досліджували на гниття і розвиток грибків. Грибкове ураження оцінюють вимірюванням дистанції (в мм) між периметром 10-мм кільця зараження і периметром зони ураження. Якщо видимого ураження навколо кільця зараження немає, то поширення грибків приймають рівним 0-мм, але кількість уражень в межах кільця була під спостереженням. Після кожного циклу оцінки поширення грибків (в мм) для кожного лікування обчислювали як середнє від результатів шести заражень. Активність у відсотках (порівняно з контрольними зразками) обчислювали для зразків, що піддавались лікуванню.

Можливий синергізм досліджували за формулою Лімпея (Richter, D.L., Pestic. Set 1987, 19: 309-315):

$$E_c = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Де E_c - очікувана додаткова відповідь, X - ефект у відсотках, що спостерігали, коли сполуку А застосовували окремо, а Y - ефект у відсотках, що спостерігали, коли сполуку Б застосовували окремо. Вважали, що синергізм має місце, коли ефект, що спостерігали при комбінації обох сполук був більший ніж відповідне значення E_c .

Таблиця

Експеримент з епоксіконазолом-імазалілом на *Geotrichum candidum*

Імазаліл конц, (часток на 1000)	Епоксіконазол конц, (часток на 1000)	Виміряна активність (%)		Обчислена активність (%)	
		6 діб	8 діб	6 діб	8 діб
375	-	33,3	0,0	-	-
750		0,0	0,0	-	-
1500		72,2	47,7	-	-
-		75,9	56,7	-	-
	187,5				

-	375	96,3	86,7	-	-
-	750	100,0	100,0	-	-
375	187,5	14,8	0,0	84,0	56,7
375	375	11,1	0,0	97,5	86,7
375	750	16,7	11,7	100,0	100,0
750	187,5	90,7	71,7	75,9	56,7
750	375	96,3	100,0	96,3	86,7
750	750	100,0	100,0	100,0	100,0
1500	187,5	100,0	91,7	93,3	77,3
1500	375	100,0	96,7	99,0	93,0
1500	750	100,0	100,0	100,0	100,0

Епоксіконазол-імазаліл: був відмічений чіткий синергізм між найнижчою дозою епоксіконазолу (187,5мг/л) і імазалілом в дозах 750 і 1500мг/л. Такі само дози імазалілу також, для обмеженого поширення, діють синергічно з епоксіконазолом у дозі 375мг/л. Однак відмічено антагонізм між найнижчою дозою імазалілу (375мг/л) і всіма трьома застосованими дозами епоксіконазолу.