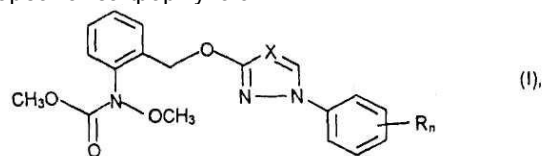
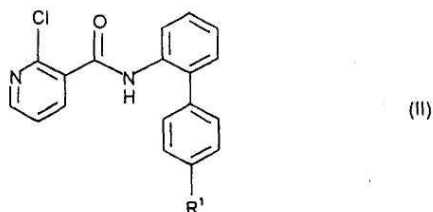


Даний винахід відноситься до фунгіцидної суміші, яка містить в синергічно ефективній кількості карбамат за формулою I:



у якій X означає CH і N, n має значення 0, 1 або 2, а R являє собою галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -алкіл та C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіл, причому залишки R можуть бути різними, якщо n має значення 2, або одну з його солей чи один з його аддуктів, а також анілід за формулою II:



у якій R<sup>1</sup> означає фтор або хлор чи одну з його солей або один з його аддуктів.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби зі шкідливими грибами за допомогою композицій сполук I і II та до застосування сполуки I і сполуки II для одержання таких композицій.

Сполуки формули I, їх одержання і їхня дія щодо шкідливих грибів відомі з публікацій, наприклад, з міжнародних заявок РСТ WO 96/01,256 та WO 96/01,258.

Сполуки II також відомі з європейських патентних заявок EP-A 545 099 і EP-A 589 301.

Крім того, у заявці Німеччини DE 19 525 366.8 описані в загальній формі синергічні композиції з фунгіцидними властивостями, які містять, з одного боку, сполуку, яка затримує дихання і, з іншого боку, похідне аніліду загальної формули, яка охоплює також і сполуки II згідно з винаходом. Карбамати відповідно до винаходу за формулою I мають також затримуючий дихання ефект; однак композиції з карбаматами у заявці DE 19 535 366.8 неописані.

Беручи до уваги зниження застосовуваних кількостей і поліпшення спектра дії відомих сполук I і II для сумішей відповідно до запропонованого винаходу було покладено в основу завдання досягти при зниженій загальній кількості активного початку кращої дії проти шкідливих грибів (синергічні суміші).

Відповідно до цього була знайдена композиція згідно із запропонованим винаходом. Крім того, було запропоновано, що при одночасному, а саме, спільному чи окремому застосуванні сполуки I і сполуки II або при послідовному застосуванні сполуки I і сполуки II можна домогтися кращого знищення шкідливих грибів, ніж при застосуванні сполук окремо.

Формула I подає зокрема карбамати, у яких комбінація замісників відповідає одному рядку нижченаведеної таблиці:

№	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 переважними є сполуки I.12, I.23, I.32 і I.38.

Сполуки I внаслідок основного характеру атомів азоту, що містяться в них, спроможні утворювати солі або адитивні сполуки з органічними чи неорганічними кислотами або з іонами металів.

При виготовленні сумішей переважно застосовують чисті активні початки I і II, до яких можна домішувати інші активні початки проти шкідливих грибів чи інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди, або ж гербіцидні чи регулюючі зростання активні початки чи добрива.

Композиції зі сполук I і II, відповідно сполуки I і II, що застосовуються одночасно, спільно або роздільно, відрізняються чудовою дією щодо широкого спектра патогенних до рослин грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтеромицетів. Вони є частково системічно ефективними і можуть застосовуватися як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Вони мають особливе значення при боротьбі з численними грибами на таких різноманітних культурах, як бавовна, овочеві культури (наприклад, огірки, бобові, помідори, картопля і гарбузові), ячмінь, злаки, овес, банани, кава, кукурудза, плодові рослини, рис, соя, жито, виноград, пшениця, декоративні рослини, цукрова тростина, а також на безлічі насіння.

Зокрема вони придатні для боротьби з такими патогенними до рослин грибами: *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Rhizoctonia* на бавовні, рисі та злакових, види *Ustilago* на зернових і цукровій тростині, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуках, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра плісень) на полуниці, овочах, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora herpotrichoides* на зернових культурах та ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на винограді, види *Pseudocercospora* на хмелі та огірках, види *Alternaria* на овочах і фруктах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Крім того, вони можуть застосовуватися у засобах захисту матеріалів (наприклад, для захисту деревини), наприклад, для захисту від гриба *Paecilomyces variotii*.

Сполуки I і II можуть наноситися одночасно, а саме, спільно чи роздільно, або послідовно одна за одною, причому черговість при роздільному застосуванні загалом не впливає на успіх боротьби зі шкідливими грибами.

Сполуки I і II застосовуються звичайно у ваговому співвідношенні від 10:1 до 0,025 : 1, переважно від 5:1 до 0,05:1, насамперед від 1:1 до 0,05:1.

Використовувані кількості сумішей відповідно до запропонованого винаходу складають насамперед на сільськогосподарських полях в залежності від потрібного ефекту 0,01 до 8кг/га, переважно 0,1 до 5кг/га, насамперед 0,5 до 3,0кг/га.

При цьому використовувані кількості сполуки I складають 0,01 до 2,5кг/га, переважно 0,05 до 2,5кг/га, насамперед 0,1 до 1,0кг/га.

Використовувані кількості сполуки II складають відповідно 0,01 до 10кг/га, переважно 0,05 до 5кг/га, насамперед 0,05 до 2,0кг/га.

При обробці посівного зерна застосовуються загалом суміші у кількості від 0,001 до 250г/на кг посівного зерна, переважно від 0,01 до 100г/кг, насамперед від 0,01 до 50г/кг.

Якщо необхідно знищити патогенні до рослин шкідливі гриби окреме або спільне застосування сполук I і II чи композицій зі сполук I і II проводиться за допомогою оббризкування або обпилювання насіння, рослин або ґрунту перед чи після посіву культур або перед чи після сходу культур.

Фунгіцидні синергічні суміші згідно із запропонованим винаходом, відповідно сполуки I і II, можуть виготовлятися, наприклад, у формі розчинів, що підлягають безпосередньому розприскування розчинів, порошку або суспензій чи у формі високопроцентних водних, масляних або інших суспензій, емульсій, масляних дисперсій, паст, обпилювальних засобів, розсіюваних засобів або гранулята і застосовуватися шляхом розприскування, розпорошення, розсіювання, розкидання або поливу. Форма застосування

залежить від мети використання, вона повинна у будь-якому випадку забезпечувати за можливості тонкий і рівномірний розподіл суміші відповідно до запропонованого винаходу.

Готові до застосування продукти виготовляються відомим самим по собі способом, наприклад, шляхом додавання розчинників і/або наповнювачів. До готових до застосування продуктів звичайно домішуються інертні додаткові речовини, такі як емульгатори або диспергатори.

Як поверхнево-активні речовини більш прийнятними є лужні і лужно-земельні амонієві солі ароматних сульфонокислот, наприклад, лігнінсульфонокислоти, фенолсульфонокислоти, нафталінсульфонокислоти, дибутилнафталінсульфонокислоти, а також кислоти жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірових сульфатів та сульфатів спирту жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- і октадеканолів або гліколевих ефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфонових кислот з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропіленалкіловий ефір, ефірний ацетат полігліколю лаурилового спирту, сорбітний складний ефір, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Порошок, засіб для розсіювання та розпилювання можна виготовити шляхом змішування або спільного розмелювання сполук I і II чи сумішей зі сполук I і II з твердими наповнювачами.

Гранулят (наприклад, покривний, сатураторний або гомогенний гранулят) виготовляється звичайно шляхом сполучення активного початку або активних початків з твердим наповнювачем.

За наповнювачі, відповідно тверді носії служать, наприклад, такі мінеральні землі, 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, нітрати амонію, сечовина і рослинні продукти, як, наприклад, борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно та борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові до застосування продукти містять загалом 0,1 до 95 ваг. % (мас. %), більш прийнятно 0,5 до 90 ваг.% сполуки I або II, відповідно суміші зі сполук I і II. Активні початки застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, переважно 95% до 100% (за спектром NMR і HPLC).

Застосування сполук I або II, композицій або відповідних готових продуктів проводять таким чином, що шкідливі гриби, середовище їхнього зростання або потребуючі захисту від ураження ними рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали чи приміщення обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполуками I і II при роздільному нанесенні.

Обробка може проводитися перед або після ураження шкідливими грибами.

Приклад застосування

Ефективність щодо *Botrytis cinerea*

Активні початки підготовляли окремо або спільно як 10%-ну емульсію у суміші з 70ваг.% циклогексанону, 20ваг.% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, змочувальний засіб з емульгувально-диспергувальною дією на основі етоксированих алкілфенолів) та 10ваг.% Emulphor® EL (Emulan® EL, емульгатор на основі етоксированих спиртів жирного ряду) і розводили водою відповідно до потрібної концентрації.

Сіянци перцю сорту "Neusiedler Ideal Elite" обприскували, після того як добре розвилися 4-5 листків, водною суспензією, що містила 80ваг.% активного початку та 20ваг.% емульгатора у сухій субстанції, до отримання цілковитої мокроті. Після підсихання нанесеного покриття рослини обприскували конідієвою суспензією гриба *Botrytis cinerea* і поміщали при температурі 22-24°C у камеру з високою вологістю повітря. Через 5 днів ураження на необроблених контрольних рослинах розвилася настільки сильно, що некроз, який виник, покрив переважну частку листя.

Оцінка проводилася за визначенням ураженої поверхні листя у відсотках. Ці процентні значення переводили у ефективність. Ефективність (W) визначалася за формулою Аббота:

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

де:

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

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

При ефективності, дорівнюючій 0, ураження оброблених рослин відповідає ураженню необроблених контрольних рослин; при ефективності, дорівнюючій 100, оброблені рослини не мали ніякого ураження.

Очікувана ефективність сумішей активних початків визначалася за формулою Колбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнювалася з ефективністю, що спостерігалася.

Формула Колбі (Colby):  $E = x + y - x \cdot y / 100$ ,

де:

E очікувана ефективність, виражена у % необроблених контрольних рослин, при застосуванні суміші з активних початків A і B у концентрації a і b;

x ефективність, виражена у % необроблених контрольних рослин, при застосуванні активного початку A у концентрації a;

y ефективність, виражена у % необроблених контрольних рослин, при застосуванні активного початку B у концентрації b.

Синергічний ефект сумішей відповідно до винаходу демонструється на наступних випробуваннях:

Приклади застосування

Випробування були проведені з наступними сполуками:

I.A відповідає сполуці I.32 таблиці на стор. 3 опису заявки,

I.B відповідає сполуці I.38 таблиці на стор. 3 опису заявки,

II.A див. формулу II відповідно до пункту 1 формули винаходу, у якій  $R^1$  означає хлор,  
 II.B див. формулу II відповідно до пункту 1 формули винаходу, у якій  $R^1$  означає фтор.

Приклад застосування 1

Ефективність щодо *Phytophthora infestans*

Листя горшкових рослин сорту "Крупний м'ясистий помідор" обприскували водною суспензією, яку приготувляли з маточного розчину з 10% активного початку, 63% циклогексанону та 27% емульгатора, до цілковитої мокроти. Наступного дня листя інфікували водною суспензією зооспор гриба *Phytophthora infestans*. Після цього рослини поміщали у камеру, насичену водяною парою, при температурі між 16 та 18°C. Через 6 днів на необроблених однак інфікованих контрольних рослинах трав'яна гнилість розвилася настільки сильно, що можна було візуально встановити ступінь ураження у відсотках.

Визначені візуально значення процентної частки уражених листків переводили у ефективність як % необроблених контрольних рослин. Ефективність, дорівнююча 0, відповідала такому ж ураженню, що й на необроблених контрольних рослинах; ефективність, дорівнююча 100, відповідала 0% ураження. Очікувану ефективність для комбінацій активних початків визначали за формулою Колбі (див. Colby, S. R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, стор. 20-22, 1967) і порівнювали з ефективністю, що спостерігалася.

Необроблені контрольні рослини: 88% ураження.

Таблиця 1.1

Ефективність окремого активного початку

Активний початок	Концентрація активного початку у розчині для обприскування в г/т	Ефективність у % необроблених контрольних рослин
I. A	3.1	55
	0.8	43
	0.2	21
I. B	3.1	55
	0.8	43
	0.2	21
II. A	3.1	0
	0.8	0
	0.2	0
II. B	3.1	0
	0.8	0
	0.2	0

Таблиця 1.2

Ефективність суміші

Суміш активних початків	Ефективність, що спостерігається	Очікувана ефективність*)
3.1 г/т I.A + 3.1 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	89	55
0.8 г/т I.A + 0.8 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	77	43
0.2 г/т I.A + 0.2 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	66	21
3.1 г/т I.A + 3.1 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	97	55
0.8 г/т I.A + 0.8 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	83	43
0.2 г/т I.A + 0.2 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	43	21
0.2 г/т I.B + 0.2 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	53	21

\*) розраховано за формулою Колбі (Colby).

З результатів дослідів очевидно, що ефективність, яка спостерігалася, в усіх співвідношеннях суміші є вищою, ніж попередньо розрахована за формулою Колбі ефективність.

Приклад застосування 2

Ефективність щодо *Botrytis cinerea* на стручках перцю

Шматочки зеленого перцю обприскували до цілковитої мокроти водним розчином активного початку, який приготувляли з маточного розчину з 10% активного початку, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Через 2 години після підсихання нанесеного покриття шматочки перцю інокулювали суспензією спор

*Botrytis cinerea*, що містила  $1,7 \times 10^6$  спор на мл 2%-го біосолодового розчину. Інокульовані шматочки перцю інкубували після цього у вологій камері при температурі 18°C протягом 4 днів. Потім робили візуальну оцінку ураження *Botrytis cinerea* на уражених шматочках перцю.

Візуально визначені значення процентних часток ураженої поверхні переводили у ефективність як % необроблених контрольних рослин. Ефективність у 0 дорівнювала такому ж ураженню, що й на необроблених контрольних рослинах, ефективність у 100 дорівнювала 0% ураження. Очікувану ефективність для комбінації активного початку визначали за вищезазначеною формулою Колбі і порівнювали з ефективністю, яка спостерігалася.

Необроблені контрольні рослини: 97% ураження.

Таблиця 2.1

Ефективність окремого активного початку

Активний початок	Концентрація активного початку у розчині для обприскування в г/т	Ефективність у % необроблених контрольних рослин
I.A	3.1	38
	0.8	2
I.B	3.1	28
II.A	3.1	28
II.B	3.1	69
	0.8	0

Таблиця 2.2

Ефективність суміші

Суміш активних початків	Ефективність, що спостерігається	Очікувана ефективність *)
3.1 г/т I.A+ 3.1 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	79	56
3.1 г/т I.B +3.1 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	69	48
0.8 г/т I.A + 0.8 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	49	2
3.1 г/т I.B +3.1 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	90	78

\*) розраховано за формулою Колбі (Colby).

З результатів дослідів випливає, що ефективність, яка спостерігалася, в усіх сумішах є вищою, ніж попередньо розрахована за формулою Колбі ефективність.

Приклад застосування 3

Ефективність щодо *Botrytis cinerea* на перці

Сіянци перцю сорту "Neusiedler Ideal Elite" обприскували до цілковитої мокроті після доброго розвитку 4-5 листків водним розчином активного початку, який готували з маточного розчину з 10% активного початку, 63% циклогексанону і 27% емульгатора.

Наступного дня оброблені рослини інокульовали суспензією спор *Botrytis cinerea*, що містила  $1,7 \times 10^6$  спор/мл у 2%-ному біосолодовому розчині. Після цього дослідні рослини поміщали у барокамеру з температурою від 22 до 24°C та з високою вологістю повітря. Через 5 днів можна було візуально у % визначити ступінь ураження грибами листків рослин.

Визначені візуально значення процентної частки уражених листків переводили у ефективність як % необроблених контрольних рослин. Ефективність, дорівнююча 0, відповідала такому ж ураженню, що й на необроблених контрольних рослинах; ефективність 100 дорівнювала 0% ураження. Очікувану ефективність для комбінації активних початків визначали за вищезазначеною формулою Колбі і порівнювали з фактичною ефективністю.

Необроблені контрольні рослини: 72% ураження.

Таблиця 3.1

Ефективність окремого активного початку

Активний початок	Концентрація активного початку у розчині для обприскування в г/т	Ефективність у % необроблених контрольних рослин
I. A	3.1	44
	0.8	3
I. B	3.1	0

II. A	3.1	0
II. B	3.1	76
	0.8	0

Таблиця 3.2

Ефективність суміші

Суміш активних початків	Ефективність, що спостерігається	Очікувана ефективність *)
3.1 г/т I.A+ 3.1 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	86	44
3.1 г/т I.B +3.1 г/т II.A співвідношення компонентів суміші 1:1	72	0
0.8 г/т I.A + 0.8 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	30	3
3.1 г/т I.B + 3.1 г/т II.B співвідношення компонентів суміші 1:1	93	76

\*) розраховано за формулою Колбі.

З результатів дослідів випливає, що ефективність, яка спостерігалася, при всіх співвідношеннях компонентів суміші є вищою, ніж попередньо розрахована за формулою Колбі ефективність.