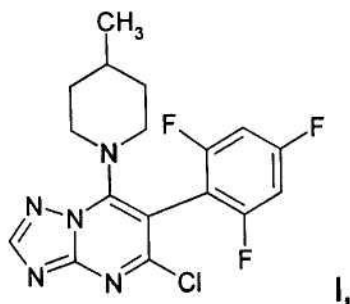
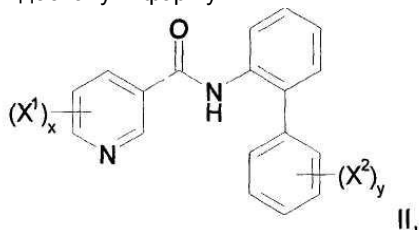


Винахід відноситься до фунгіцидних сумішей, що містять А) триазолопіримідин формули I, та



В) амідосполуки формули II



у якій X^1 та X^2 однакові або різні та означають галоген, нітро, ціано, C_1 - C_8 -алкіл, C_2 - C_8 -алкеніл, C_2 - C_8 -алкініл, C_1 - C_8 -галогеналкіл, C_2 - C_8 -галогеналкеніл, C_2 - C_8 -галогеналкініл, C_1 - C_8 -алкокси, C_1 - C_8 -галогеналкокси, C_1 - C_8 -галогеналкілтіо, C_1 - C_8 -алкілсульфініл або C_1 - C_8 -алкілсульфоніл;

х дорівнює 1, 2, 3 або 4; та

у дорівнює 1, 2, 3, 4 або 5;

у синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби з фітопатогенними грибами сумішами сполук формул I та II, до засобів, що їх містять та до застосування сполук I та II для одержання подібних сумішей.

Сполуки формули I, 5-хлор-7-(4-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл-1,2,4)триазоло[1,5-а]піримідин, їх одержання та їх активність проти фітопатогенних грибів відомі з літературних джерел [див. WO 98/46607].

Суміші триазолопіримідинів з іншими діючими речовинами загалом відомі з [EP-A 988 790 та US 6,268,371].

Також відомі амідосполуки формули II, їх одержання та їх дія проти фітопатогенних грибів (EP-A 545 099).

Суміші амідосполук формули II з іншими діючими речовинами також відомі [WO 97/10716, WO 97/39628], [WO 99/31981].

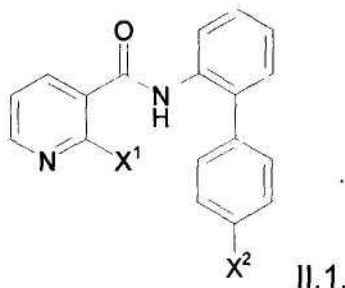
Завданням даного винаходу є розробки особливо ефективних сумішей для боротьби з фітопатогенними грибами та, зокрема, за певних показань.

З урахуванням зниження норм витрати та поліпшення спектра дії відомих сполук завданням, що лежить в основі даного винаходу, є розробка сумішей, які при зниженій загальній кількості діючих речовин, що застосовуються, поліпшують дію проти фітопатогенних грибів (синергічні суміші).

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

Суміші відповідно до винаходу діють синергічно і тому особливо придатні для боротьби з фітопатогенними грибами та, зокрема, з справжньою борошнистою росою на зернових, овочевих, фруктових культурах, декоративних рослинах та виноградних лозах.

Формула II описує сполуки, у яких X^1 знаходиться в положенні 2 та X^2 - у положенні 4 (формула II.1):



Кращі сполуки формули II.1, у якій комбінація замісників відповідає одному рядку нижченаведеної таблиці 2:

№	X ¹	X ²
II-1	F	F
II-2	F	Cl
II-3	F	Br
II-4	Cl	F
II-5	Cl	Cl
II-6	Cl	Br
II-7	CF ₃	F
II-8	CF ₃	Cl
II-9	CF ₃	Br
II-10	CF ₂ H	F
II-11	CF ₂ H	Cl
II-12	CF ₂ H	Br
II-13	CH ₃	F
II-14	CH ₃	Cl
II-15	CH ₃	Br
II-16	OCH ₃	F
II-17	OCH ₃	Cl
II-18	OCH ₃	Br
II-19	SCH ₃	F
II-20	SCH ₃	Cl
II-21	SCH ₃	Br
II-22	S(O)CH ₃	F
II-23	S(O)CH ₃	Cl
II-24	S(O)CH ₃	Br
II-25	SO ₂ CH ₃	F
II-26	SO ₂ CH ₃	Cl
II-27	SO ₂ CH ₃	Br

Особливо кращі сполуки формули II.1, у якій X¹ означає CF₃ або галоген та X² означає галоген, зокрема, сполуку II-5 (загальноприйнята назва: боскалід "Boscalid").

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

Суміші із сполук I та II, відповідно, одночасне спільне або роздільне застосування сполук I та II характеризуються гарною дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема, із класу аскоміцетів, дейтероміцетів, фікомицетів та базидіоміцетів. Вони є частково систематично активними і тому можуть застосовуватися також як листяні або ґрунтові фунгіциди.

Вони мають особливе значення при боротьбі з великою кількістю грибів на різних культурних рослинах, таких, як бананові культури бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові та гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, кава, кукурудза, фруктові рослини, рис, жито, соя, томати, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, цукровий очерет, а також велика кількість різного насіння.

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

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

Сполуки I та II можуть застосовуватися одночасно, а саме спільно або роздільно, або послідовно одна за одною, причому послідовність при роздільному застосуванні загалом не впливає на успіх обробки.

Сполуки I та II звичайно застосовуються у масовому співвідношенні від 100:1 до 1:100, зокрема, від 20:1 до 1:20, краще від 20:1 до 1:5.

Норми витрати сумішей відповідно до винаходу залежно від бажаного ефекту, насамперед на сільськогосподарських культурах, становлять від 5 до 2000 г/га, краще, від 50 до 1500 г/га, зокрема, від 50 до 750 г/га.

При цьому норми витрати сполуки I становлять від 5 до 2000 г/га, краще, від 50 до 1500 г/га, зокрема, від 50 до 750 г/га.

При цьому норми витрати сполуки II становлять, відповідно, від 5 до 2000 г/га, краще, від 50 до 1500 г/га, зокрема, від 50 до 750 г/га.

При обробці посівного матеріалу загалом застосовують норми витрати суміші від 0,001 до 1 г/кг посівного матеріалу, краще, від 0,01 до 0,5 г/кг, зокрема, від 0,01 до 0,1 г/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 фунту перед або після посіву рослин або перед або після того, як рослини зійшли. Фунгіцидні синергічні суміші відповідно до винаходу, відповідно сполуки I та II, можуть бути переведені у звичайні препаративні форми, наприклад, у форми розчинів, емульсій, суспензій, препаратів для обпилювання, порошків, паст та гранулятів. Форма застосування залежить відповідно від мети застосування, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий та рівномірний розподіл сумішей за винаходом.

Препаративні форми одержують відомим чином, наприклад, розведенням діючої речовини добавкою розчинників і/або наповнювачів, в разі потреби, при застосуванні емульгуювальних та диспергуючих агентів. Як розчинники/добавки придатні в основному наступні речовини:

-вода, ароматичні розчинники (наприклад, продукти Solvesso, ксилол), парафіни (наприклад, фракції нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол, пентанол, бензиловий спирт), кетони (наприклад, циклогексанон, гамма-бутиролактон), піролідони (НМП, НОП), ацетати (глікольдіацетат), гліколі, диметилкові амідні кислоти жирного ряду, кислоти жирного ряду та складні ефіри кислот жирного ряду. В принципі можуть застосовуватися також і суміші розчинників,

-наповнювачі, такі, як природне борошно з гірських порід (наприклад, каоліни, глинозем, тальк, крейда) та борошно із синтетичних порід (наприклад, високодисперсна кремнієва кислота, силікати); емульгатори такі, як неіоногенні та аніонні емульгатори (наприклад, простий поліоксіетиленовий ефір кислоти жирного ряду, алкілсульфонати та арилсульфонати) та диспергатори, такі, як лігнінсульфітні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі лігнінсульфофосфатів, фенолсульфофосфатів, нафталінсульфофосфатів, дибутилнафталінсульфофосфатів, алкіларилсульфонати, алкілсульфонати, алкілсульфати, сульфати спиртів жирного ряду, кислоти жирного ряду та сульфатовані глікольєфіри спирту жирного ряду, далі продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфофосфатів з фенолом і формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктилфенол, октилфенол, нонілфенол, простий алкілфенолполігліколевий ефір, простий трибутилфенілполігліколевий ефір, простий тристерилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполієфірні спирти, конденсати окису етилену спирту та спирту жирного ряду, етоксирована касторова олія, простий поліоксіетиленалкіловий ефір, етоксирований поліоксіпропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Для одержання призначених для безпосереднього розприскування розчинів, емульсій, паст або масляних дисперсій придатні фракції мінеральних масел, з середньою - високою точками кипіння, такі, як гас або дизельне масло, далі кам'яновугільні масла, а також масла рослинного або тваринного походження, аліфатичні, циклічні та 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 та обпудрювання можна одержати за допомогою змішування або спільного розмелу діючих речовин із твердим наповнювачем.

Гранулят, наприклад, покритий, просочений або гомогенний, одержують звичайно за допомогою сполучення діючих речовин із твердим наповнювачем. Як наповнювачі, відповідно, тверді носії використовують, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, боліс, 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 препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95 мас.% краще від 0,1 до 90 мас.% діючої речовини. Діючі речовини застосовуються при цьому із чистотою від 90% до 100%, краще від 95% до 100% (за спектром ЯМР).

Прикладами препаративних форм є: 1. Продукти для розбавлення водою

A) водорозчинні концентрати (SL)

10 мас. частин діючої речовини розчиняють у воді або у водорозчинному розчиннику. Альтернативно додають змочувальні агенти або інші допоміжні агенти. При розведенні у воді діюча речовина розчиняється.

B) концентрати, що диспергуються (DC)

20 мас. частин діючої речовини розчиняють у циклогексаноні при додаванні диспергуючого агента, наприклад, полівінілпіролідону. При розведенні у воді одержують дисперсію.

C) концентрати, що емульгуються (EC)

15 мас. частин діючої речовини розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецилбензолсульфонату та етоксилату касторової олії (по 5%). При розведенні водою утворюється емульсія.

D) емульсії (EW, EO)

40 мас. частин діючої речовини розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецил бензол сул ьфонату та етоксилату касторової олії (по 5%). Цю суміш вводять у воду за допомогою емульгатора (Ultraturax) і доводять до гомогенної емульсії. При розведенні у воді утворюється емульсія.

E) суспензії (SC, OD)

20 мас. частин діючої речовини подрібнюють при додаванні диспергуючого та змочувального агента і води або органічного розчинника у кульовому млині з мішалкою до тонкої суспензії діючої речовини. При розведенні у воді утворюється стабільна суспензія діючої речовини.

F) грануляти, що диспергуються у воді та розчинні у воді (WG, SG)

50 мас. частин діючої речовини тонко подрібнюють при додаванні диспергуючого та змочувального агента і за допомогою технічних пристроїв (наприклад, за допомогою екструзії, розпилювальної башти, псевдозрідженого шару) одержують гранулят, що диспергується у воді або водорозчинний гранулят. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин діючої речовини.

G) порошки, що диспергуються у воді та розчинні у воді (WP, SP)

75 мас. частин діючої речовини подрібнюють при додаванні диспергуючого 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) призначені для розпилення продукти (пил) (DP)

5 мас. частин діючої речовини тонко подрібнюють та ретельно перемішують з 95% тонкого каоліну. Таким чином одержують засіб для розпилення.

I) грануляти (GR, FG, GG, MG)

0,5 мас. частин діючої речовини тонко подрібнюють та зв'язують з 95,5% носія. Звичайним способом при цьому є екструзія, розпилювальне сушіння або обробка у псевдозрідженому шарі. Одержують гранулят для безпосереднього застосування.

J) ULV- розчини (UL)

10 мас. частин діючої речовини розчиняють в органічному розчиннику, наприклад, ксилолі. Таким чином одержують продукт для безпосереднього застосування.

Діючі речовини можуть застосовуватися як такі, у вигляді своїх препаративних форм або в одержуваних з них формах застосування, наприклад, у формі розчинів, що призначені для безпосереднього обприскування, у формі порошків, суспензій або дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для обпудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання або поливу. Форма застосування залежить від мети застосування, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий та рівномірний розподіл сумішей відповідно до винаходу.

Водні форми можуть бути приготовлені з концентратів емульсій, паст або змочуваних порошків (порошки, що розпилюються, масляні дисперсії) при використанні води. Для приготовления емульсій, паст або масляних дисперсій речовини можуть як такі або розчинені в маслі або розчиннику гомогенізуватися у воді за допомогою змочувального, диспергуючого або емульгуючого агента. Однак, також можуть бути приготовлені концентрати, які складаються з діючої речовини, змочувального, адгезійного, диспергуючого або емульгуючого агента, і, можливо, з розчинника або масла, що придатні для розбавлення водою.

Концентрації діючої речовини у готових до застосування препаратах можуть варіюватися в широкому діапазоні. Загалом такі концентрації становлять від 0,0001 до 10%, краще від 0,01 до 1%.

Діючі речовини можуть також застосовуватися з великим успіхом при використанні технології особливо низького об'єму, Ultra-Low-Volume (ULV), причому можливе застосування препаратів з більш, ніж 95 мас.% діючої речовини або навіть діючої речовини без добавок.

До діючих речовин можуть домішуватися масла різних типів, змочувальні агенти, активуючі добавки, гербіциди, фунгіциди, інші засоби боротьби зі шкідниками, бактерициди, в разі потреби, також безпосередньо перед застосуванням (змішування у баці). 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 препарати застосовуються таким чином, що фітопатогенні гриби, рослини, що підлягають захисту від них, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали та приміщення обробляють фунгіцидною активною кількістю суміші, відповідно, сполук I та II при окремому застосуванні. Застосування може відбуватися перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Фунгіцидна активність сполуки та сумішей може бути показана за допомогою наступних експериментів.

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

Приклад застосування 1 - Дія проти бурої листової іржі пшениці, що викликана *Puccinia recondita*.

Листя вирощених у горщиках паростків пшениці сорту "Kanzler" обпилюють спорами бурої листової іржі (*Puccinia recondita*) Після цього горщики поміщають на 24 години в камеру з високою вологістю повітря (від 90 до 95%) та з температурою від 20 до 22°C. Протягом цього часу спори проростають і паросткові трубочки проникають в тканину листків. Інфіковані рослини обприскують наступного дня водною суспензією в наведеній нижче концентрації до утворення крапель. Суспензію або емульсію приготують як описано вище. Після підсихання напρισканого шару, дослідні рослини культивують у теплиці при температурі від 20 до 22°C та відносній вологості повітря від 65 до 70% протягом 7 днів. Потім визначають ступінь розвитку бурої іржі на листках.

Оцінку здійснюють встановленням ураженої поверхні листків у відсотках. Ці значення відсотків перераховують в ефективність.

Ефективність (W) розраховується за формулою Аббота таким чином:

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

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин у % та

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

При ефективності, що дорівнює 0, ураження оброблених рослин відповідає ефективності необроблених контрольних рослин; при ефективності, що 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)] та порівнюють із встановленою ефективністю.

Формула Колбі:

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

де

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

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

y - ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні 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)		(90% ураження)
2	I	4 1	56 0
3	II-5 (боскалід)	4 0,25	0 0

Таблиця В

Суміші відповідно до винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин Концентрація Співвідношення компонентів суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність *)
4	I + II-5 4 + 0,25 мл. част. 16:1	92	56
5	I + II-5 4+4 мл.част. 1:1	92	56
6	I + II-5 1+4 мл.част. 1:4	33	0

*) розрахована за формулою Колбі ефективність

Приклад застосування 2 - Дія проти цвілеподібної сірої гнилі на листках перцю, що викликана *Botrytis cinerea* при захисному застосуванні.

Паростки перцю сорту "Neusiedler Ideal Elite", після того, як 4 - 5 листків добре розвилися, обприскують водною суспензією діючої речовини в нижченаведеній концентрації до утворення крапель. Наступного дня оброблені рослини інокують суспензією спор *Botrytis cinerea*, що містить $1,7 \times 10^6$ спор/мл у 2 %-ому водному розчині біосолоду. Після цього дослідні рослини поміщають у камеру з температурою від 22 до 24°C та високою вологістю повітря. Через 5 днів можна візуально визначати в % ступінь ураження грибами листків рослин.

Оцінку проводять аналогічно прикладу 1.

Таблиця С

Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування [мл. част.]	Ефективність в % необробленого контролю
7	Контроль (необроблений)		(95% ураження)
8	I	4 1 0,25	68 37 0
9	II-5 (боскалід)	1 0,25	0 0

Таблиця D

Суміші відповідно до винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин Концентрація Співвідношення компонентів суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність *)
10	I + II-5 4 + 0,25 мл.част. 16:1	95	68
11	I + II-5 1+1 мл.част 1:1	100	37
12	I +II-5 0,25 + 0,25 мл. част. 1:1	79	0
13	I + II-5 0,25 + 1 мл. част. 1:4	89	0

*) розрахована за формулою Колбі ефективність

З результатів дослідів випливає, що встановлена ефективність у всіх співвідношеннях компонентів суміші

відповідно до винаходу вища, ніж розрахована за формулою Колбі ефективність.