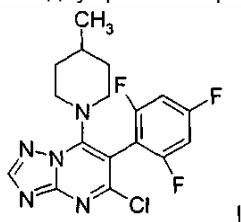


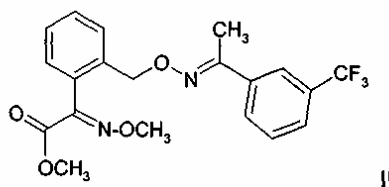
Даний винахід стосується фунгіцидних сумішей для боротьби з патогенами рису, які містять як активні компоненти

1) похідну триазолопіримідину формули I



та

2) трифлуксистробін формули II



у синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід стосується способу боротьби з патогенами рису 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 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].

Сполука II, складний метиловий ефір (E)-метоксііміно-{(E)-a-[1-(a,a,o-трифтор-м-толїл)етилїденамінооксі]-o-толїл}оцтової кислоти, її одержання та її дія проти патогенних грибів також відомі з літературних джерел [див. EP-A 460 575]; загальноприйнята назва: Trifloxystrobin (трифлуксистробін). Трифлуксистробін добре зарекомендував себе на ринку, в основному як фунгіцид для зернових культур проти хвороб борошнистої роси і ураження іржею, що викликаються Ascomycetes, відповідно, Basidiomycetes.

Суміші похідних триазолопіримідину з трифлуксистробіном (CGA-279202) загалом відомі з [документа EP-A 988 790]. Сполука I включена в загальний зміст цього документа, однак спеціально не згадана. Тому комбінація сполуки I з трифлуксистробіном є новою.

Відомі з [EP-A 988 790] синергічні суміші ефективні як фунгіциди проти різних хвороб зернових, плодових і овочевих культур, таких, як борошниста роса на пшениці і ячмені або сіра гниль на яблунах.

Внаслідок спеціальних умов культивування рослин рису, фунгіцид для рису повинен відповідати іншим вимогам, ніж фунгіциди, які застосовуються при вирощуванні зернових або плодових 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 плодових культур фунгіцид звичайно наносять на листя або плоди, тому в цих культурах системність відіграє значно меншу роль.

Для рису типові також інші патогени, ніж для зернових або плодових культур. *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus* та *Corticium sasakii* (синонім *Rhizoctonia solani*) є збудниками значних захворювань рослин рису. *Rhizoctonia solani* є єдиним значним у сільському господарстві патогеном з підкласу Agaricomycetidae. Цей гриб вражає рослину не як більшість інших грибів через спори, а через міцеліальну інфекцію.

Внаслідок цього досвід з фунгіцидної дії при вирощуванні плодових і зернових культур не можна використовувати стосовно культур рису.

Практичний досвід у сільському господарстві показав, що повторне або виняткове застосування окремої діючої речовини при боротьбі з патогенними грибами в багатьох випадках приводить до швидкої селекції таких штамів грибів, які розвили природну або адоптовану стійкість щодо відповідної діючої речовини. Ефективна боротьба з такими грибами відповідною діючою речовиною тоді більше неможлива.

Для зниження небезпеки селекції стійких штамів грибів у даний час для боротьби з патогенними грибами застосовують звичайні суміші різних діючих речовин. Комбінацією діючих речовин з різним механізмом дії можна забезпечити успіх боротьби протягом тривалого часу.

При урахуванні ефективного запобігання розвитку стійкості й ефективної боротьби з патогенами рису при по можливості низьких нормах витрати діючих речовин в основу даного винаходу була покладена задача поліпшити дію сумішей проти патогенних грибів при зниженій загальній кількості діючих речовин, що вносяться.

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 патогенами рису, ніж окремими діючими речовинами.

Бажано застосовують при складанні 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 рістрегулюючі 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, фенпропідин, гуазатин, іміноктадин або тридеморф,
- антибіотики, такі, як циклогексимід, гризеофульвін, казугаміцин, натаміцин, поліоксин або стрептоміцин,
- азоли, такі, як бітертанол, бромоконазол, ціпроконазол, дифеноконазол, динітроконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флувіконазол, флузілазол, флутриафол, гексаконазол, імазаліл, іпконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, прохлорац, протіконазол, симеконазол, тетраконазол, триадимефон, триадименол, трифлумізол або трітіконазол,
- дикарбосіміди, такі, як міклозолін або процімідон,
- дітіокарбамати, такі, як фербам, набам, метам, пропінеб, полікарбамат, зирам або зинеб,
- гетероциклічні сполуки, такі, як анілазин, боскалід, карбендазим, карбоксин, оксикарбоксин, ціазофамід, дазомет, фамоксадон, фенамідон, фуберидазол, флутоланіл, фураметпір, ізопротіолан, мепроніл, нуаримол, пробеназол, піроквіллон, силтіофам, тіабендазол, тифлузамід, тіадиніл, трициклазол або трифорин,
- нітрофенілові похідні, такі як бінапакрил, динокап, динобутон, нітрофтал-ізопропіл,
- сірка,
- фенілпіроли, такі, як фенпіклоніл або флудіоксоніл,
- інші фунгіциди, такі, як ацибензолар-Б-метил, карпропамід, хлороталоніл, цифлufenамід, цимоксаніл, дикломезин, диклоцимет, діетофенкарб, едифенфос, етабоксам, фентин-ацетат, феноксаніл, феримзон, фосетил, гексахлорбензол, метрафенон, пенцикурон, пропамокарб, фталід, толуклофос-метил, квінтоцен або зоксамід,
- стробілурини, такі, як флуоксастробін, метоміностробін, орисастробін або піраклостробін,
- похідні сульфенової кислоти, такі, як каптафол,
- аміди коричневої кислоти й аналоги, такі, як флуметовер.

При одній формі виконання суміші відповідно до винаходу, до сполук I та II домішується ще один фунгіцид III або два фунгіциди III і IV.

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

Суміші сполук I та II, відповідно, одночасне спільне або роздільне застосування сполуки I та сполуки II відрізняються (ється) гарною дією проти патогенів рису із класу *Ascomycetes*, *Deuteromycetes* та *Basidiomycetes*. Вони можуть застосовуватися для обробки посівного матеріалу, а також як листяні та ґрунтові фунгіциди. Краще застосовувати сполуки I та II здійснювати за допомогою обприскування листя. Застосовувати сполуки можна у формі грануляту або шляхом обпилення ґрунту.

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 сажки рису, що викликана *Pyricularia oryzae*, і проти бурі плямистості на рисі, що викликана *Cochliobolus miyabeanus*.

Крім того, комбінації сполук I та II відповідно до винаходу придатні для боротьби з іншими патогенами, такими, як, наприклад, види *Septoria* та *Rhizinia* на зернових і види *Alternaria* та *Botrytis* на овочевих, плодових і виноградних культурах

Сполуки I і 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 20:1 до 1:50, особливо краще, від 10:1 до 1:10, зокрема від 10:1 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 конкретної сполуки та бажаного ефекту від 5 г/га до 2000 г/га, краще від 50 до 1500 г/га, зокрема від 50 до 750 г/га.

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

Норми витрати сполуки II становлять відповідно, як правило, від 1 до 1000 г/га, краще, від 10 до 750 г/га, зокрема, від 20 до 500 г/га. При обробці посівного матеріалу загалом застосовують норми витрати сумішей від 1 до 1000 г/100 кг посівного матеріалу, краще, від 1 до 750 г/100 кг, зокрема, від 5 до 500 г/100кг.

При боротьбі з патогенними грибами на рослинах рису здійснюють роздільну або спільну обробку сполуками I і II або сумішами 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.

Суміші відповідно до винаходу, відповідно, сполуки I та II можна переводити у звичайні композиції (препаративні форми), наприклад, розчини, емульсії, суспензії, порошки, тонкі порошки, паста 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), піролідони (N-метилпіролідон, N-октилпіролідон), ацетати (глікольдіацетат), гліколі, 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, вискодисперсна 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 луги або метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі лінгнінсульфофосфати, фенолсульфофосфати, нафталінсульфофосфати, дибутілнафталінсульфофосфати, алкіларилсульфонати, 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 нафталінсульфофосфати з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксикований ізооктил фенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір, трибутилфенілполігліколевий ефір, тристерилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, конденсати спирту та спирту жирного ряду/етиленоксиду, етоксикована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий 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 та опудрювання можна одержати змішанням або спільним розмелом діючих речовин з твердим наповнювачем.

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 95 мас.% краще від 0,1 до 90 мас.% 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)

10 мас. 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)

20 мас. 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)

15 мас. 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)

40 мас. 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)

20 мас. 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)

50 мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу тонко подрібнюють при додаванні диспергатора та змочувального агента та за допомогою технічних пристроїв (наприклад, екструзійного пристрою, розпилювальної башти, псевдозріженого 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)

75 мас. 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)

5 мас. 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)

0,5 мас. 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 псевдозріженому шарі. Одержують гранулят для безпосереднього застосування.

J) ULV - розчини (UL)

10 мас. частин діючих сполук відповідно до винаходу розчиняють в органічному розчиннику, наприклад,

кислолі. Одержують продукт для безпосереднього застосування.

Діючі речовини можуть застосовуватися як такі, у формі своїх препаративних форм або у формах, що приготують з них, наприклад, приготують у формі призначених для безпосереднього обприскування розчинів, порошків, 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, які використовують залежать від мети застосування, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за винаходом.

Водні композиції можуть бути приготувані 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 приготувані 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 95 мас.% діючої речовини або навіть діючої речовини без домішок.

До діючих речовин можна домішувати масла різних типів, змочувальні агенти, активуючі домішки, гербіциди, фунгіциди, інші пестициди, бактерициди у разі потреби безпосередньо перед застосуванням (суміш 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 композиції застосовуються таким чином, що патогенні гриби або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали та приміщення, що підлягають захисту від них, обробляють фунгіцидною кількістю суміші, відповідно, сполуками I та II при роздільному внесенні. Застосування може здійснюватися перед або після ураження патогенними грибами

Фунгіцидна активність 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 агент з емульгувальною та диспергуючою дією на базі етоксированих алкілфенолів) і розбавляють водою до бажаної концентрації.

Приклад застосування 1 - Захисна дія проти сажки рису, що викликана *Pyricularia oryzae*

Листки вирощених у горщиках паростків рису сорту "Tai-Nong 67" обприскують водною суспензією в нижченаведеній концентрації діючої речовини до утворення крапель. Наступного дня рослини інокують водною суспензією спор *Pyricularia oryzae*. Після цього дослідні рослини поміщують 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:

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

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

$\beta$  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:

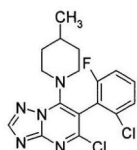
$$E = x + y - xy/100, \text{ де}$$

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

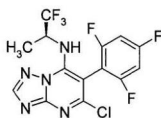
x - ефективність, виражена у % відносно необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини А з концентрацією а;

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

Як порівняльні сполуки застосовували відомі з описаних у EP-A 988 790 сумішей сірки сполуки А та В:



A



B

Таблиця А

Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування [млн.ч.]	Ефективність у % відносно необробленого контролю
1	Контроль (необроблений)		(60 % ураження)

2	I	16	67
3	II (трифлуксистеробін)	16 4	2 2
4	Порівняння А	16	59
5	Порівняння В	16	67

Таблиця В

Суміші відповідно до винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин Концентрація Співвідношення компонентів	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
6	I + II 16 + 4 млн.ч. 4:1	92	68
7	I + II 16 + 16 млн.ч. 1:1	100	68

\*) розрахована за формулою Колбі ефективність

Таблиця С

Порівняльні експерименти

Приклад	Суміш діючих речовин Концентрація Співвідношення компонентів	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
8	A+II 16 + 4 млн.ч. 4:1	67	60
9	A+II 16 + 16 млн.ч. 1:1	67	60
10	B + II 16 + 4 млн.ч. 4:1	67	68
11	B + II 16 + 16 млн.ч. 1:1	76	68

\*) розрахована за формулою Колбі ефективність

З результатів експериментів випливає, що суміші відповідно до винаходу значно більш ефективні проти сажки рису внаслідок сильного синергізму, ніж суміші трифлуксистеробіну відомих з EP-A 988 780 порівняльних сполук.

Приклад застосування 2 - Ефективність проти бурої плямистості рису, що викликана *Cochliobolus miyabeanus* при захисній обробці

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

Оцінку здійснюють аналогічно прикладу 1.

Таблиця D

Окремі діючі речовини

Приклад	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування [млн.ч.]	Ефективність у % відносно необробленого контролю
12	Контроль (необроблений)	-	(90% ураження)
13	I	16 4	56 33
14	II (трифлуксистеробін)	16 4	33 0

Таблиця Е

Суміші відповідно до винаходу

Приклад	Суміш діючих речовин Концентрація Співвідношення суміші	Встановлена ефективність	Розрахована ефективність*)
15	I + II 16 + 4 млн. год 4:1	78	56
16	I + II 4+16 млн.ч. 1:4	83	53

---

\*) розрахована за формулою I

поліп ефективність