



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 55450

(13) C2

(51) 7 A01N43/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННИМИ ХВОРОБАМИ КУЛЬТУРНИХ РОСЛИН ТА ФУНГІЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ

1

2

(21) 99116209

(22) 13 05 1998

(24) 15 04 2003

(86) PCT/EP98/02841, 13 05 1998

(31) 9709907 1

(32) 15 05 1997

(33) GB

(46) 15 04 2003, Бюл. №4, 2003 р

(72) Кнауф-Бейтер Гертруда, DE, Шпайх Юрг, CH

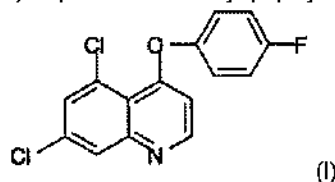
(73) НОВАРТИС АГ, CH

(56) DE, 4444911, 27 06 1996

EP, 0326330, 02 08 1989

(57) 1 Спосіб боротьби з фітопатогенними хворобами культурних рослин, який включає обробку культурних рослин або місць їх проростання, які заражені фітопатогенною хворобою, ефективною кількістю комбінації

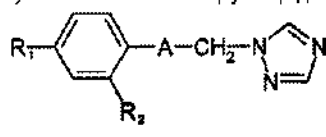
а) 4-феноксикіноліну формули (I)



(I)

у поєднанні

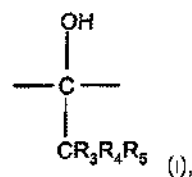
б) або з азольним фунгіцидом формули (II)



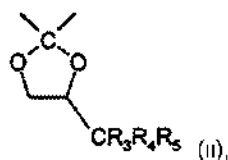
(II),

де

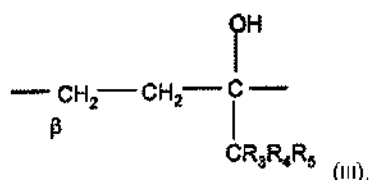
А вибирають з групи, яка включає



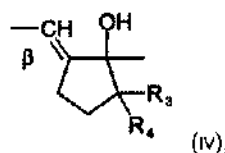
(i),



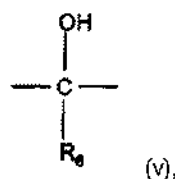
(ii),



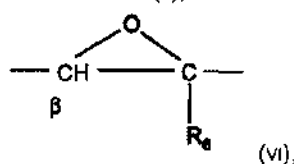
(iii),



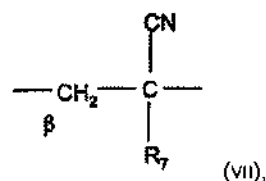
(iv),



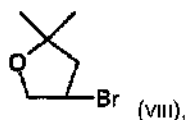
(v),



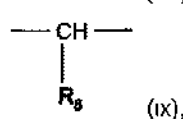
(vi),



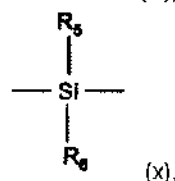
(vii),



(viii),



(ix),

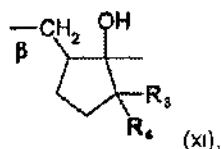


(x),

(13) C2

(11) 55450

(19) UA



причому β -атом вуглецю приєднаний до бензольного кільця формули (I), і

де

R_1 означає H, F, Cl, 4-фторфенокси чи 4-хлорфенокси,

R_2 означає H, Cl чи F,

R_3 та R_4 незалежно один від одного означають H або CH_3 ,

R_5 означає C_{1-4} -алкіл або циклопропіл,

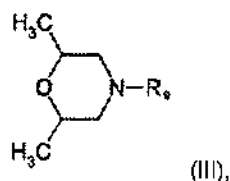
R_6 означає 4-хлорфеніл або 4-фторфеніл,

R_7 означає феніл, і

R_8 означає алілокси, C_{1-4} -алкіл або 1,1,2,2-тетрафторетоксиметил,

і з солями таких фунгіцидів з класу азолу,

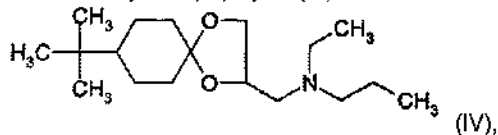
або з морфоліновим фунгіцидом формули (III)



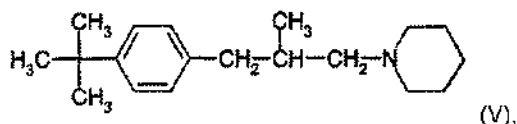
де

R_8 означає C_{8-15} -циклоалкіл, C_{8-15} -алкіл або C_{1-4} -алкілфеніл- C_{1-4} -алкіл, та з солями таких фунгіцидів з класу морфоліну,

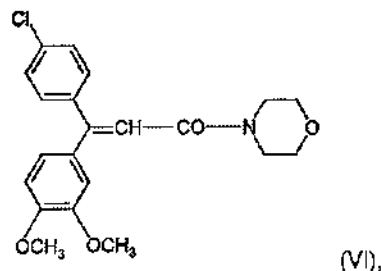
або зі сполукою формули (IV)



або зі сполукою формули (V)



або зі сполукою формули (VI)



або з прохлоразом

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що компоненти б) вибирають зі сполук формули (II)

3 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що компонент б) вибирають з групи, яка включає ципроконазол, гексаконазол, дифеноконазол, етаконазол, пропіконазол, тебуконазол, тритиконазол, флутриафол, епоксиконазол, фенбуконазол, бромуконазол, пенконазол, імазаліл, тетраконазол, флусилазол, метконазол, додеморф, тридеморф, фенпропіморф, спіроксамін, прохлораз, фенпропідин та диметоморф

4 Спосіб за п 2 або 3, який відрізняється тим, що компонент б) вибирають з групи, яка включає пенконазол, пропіконазол, ципроконазол чи дифеноконазол

5 Спосіб за п 3, який відрізняється тим, що компонент б) вибирають з групи, яка включає фенпропідин, пенконазол чи ципроконазол

6 Спосіб за будь-яким з пп 1-5, який відрізняється тим, що компоненти а) та б) наносять у кількості, яка має синергетичну активність у відношенні боротьби з хворобою, зокрема фунгіцидну активність

7 Фунгіцидна композиція, яка відрізняється тим, що включає ефективну як фунгіцид комбінацію

а) 4-феноксифіноліну формули (I) за п 1 у поєднанні

б) або з фунгіцидом з класу азолу формули (II),

або з фунгіцидом з класу морфоліну формули (III),

або зі сполукою формули (IV),

або зі сполукою формули (V),

або зі сполукою формули (VI),

або з прохлоразом за п 1

8 Композиція за п 7, яка відрізняється тим, що масове співвідношення а) б) становить від 10 : 1 до 1 : 50

9 Композиція за п 7 або 8, яка відрізняється тим, що компонент б) вибирають з групи, яка включає ципроконазол, гексаконазол, дифеноконазол, етаконазол, пропіконазол, тебуконазол, тритиконазол, флутриафол, епоксиконазол, фенбуконазол, бромуконазол, пенконазол, імазаліл, тетраконазол, флусилазол, метконазол, додеморф, тридеморф, фенпропіморф, спіроксамін, прохлораз, фенпропідин та диметоморф

10 Композиція за п 7, яка відрізняється тим, що компонент б) вибирають з групи, яка включає фенпропідин, пенконазол чи ципроконазол

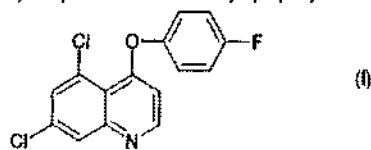
Даний винахід стосується нових фунгіцидних композицій для боротьби з фітопатогенними хворобами культурних рослин, особливо з фітопатогенними грибами, та способу боротьби з фітопатогенними хворобами культурних рослин

Відомо, що деякі похідні феноксифіноліну мають біологічну активність проти фітопатогенних

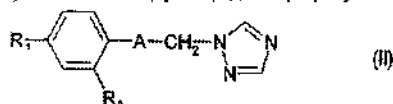
грибків, наприклад, з EP-A-0326330, де описано їх властивості та способи одержання. З іншого боку, широко відомими рослинними фунгіцидами, призначеними для застосування на різних сортах рослин, що культивуються, є азольні фунгіциди, морфоліни та амінопіримідини. Однак толерантність сільськогосподарських культур та активність проти

фітопатогенних рослинних грибків не завжди задовольняють вимогам сільськогосподарської практики у багатьох випадках та аспектах. Було знайдено, що використання

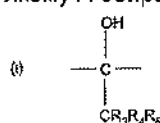
а) 4-феноксифіноліну формули I



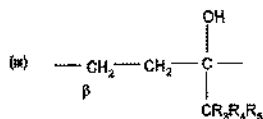
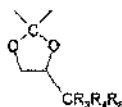
у поєднанні з
б) азольним фунгіцидом формули II



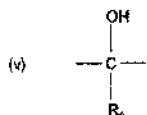
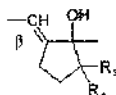
у якому А обирають з



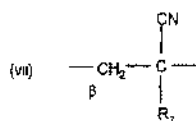
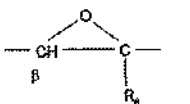
(ii)



(iv)



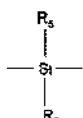
(vi)



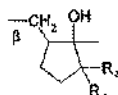
(viii)



(x)



(xi)



причому β-атом карбону приєднаний до бензольного кільця сполуки формули I, і у якому R1 означає H, F, Cl, 4-фторфенокси- чи 4-хлорфеноксигрупу,

R2 означає H, Cl чи F,

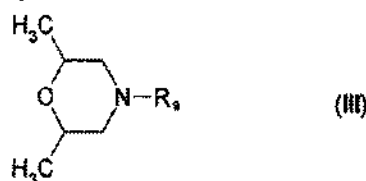
R3 та R4 незалежно означають H або CH3,

R5 означає C1-4-алкіл або циклопропіл,

R6 означає 4-хлорфеніл або 4-фторфеніл,

R7 означає феніл, і

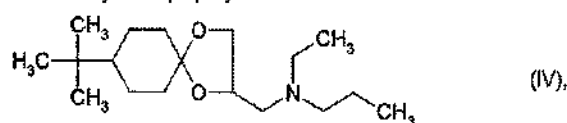
R8 означає алілоксигрупу, Cl-4-алкіл або 1,1,2,2-тетрафторетоксиметил, і солей такого азольного фунгіциду, або морфоліновим фунгіцидом формули III



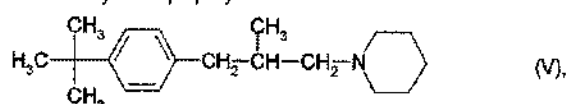
у якому

R8 означає C8-15-Циклоалкіл, C8-15-алкіл або C1-4-алкілфеніл-C1-4-алкіл, і солей такого морфолінового фунгіциду,

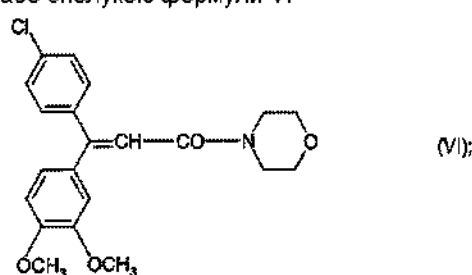
або сполукою формули IV



або сполукою формули V



або сполукою формули VI



або прохлоразом,

є особливо ефективним у боротьбі чи попередженні грибкових захворювань сільськогосподарських культур. Ці комбінації виявляють синергічну фунгіцидну активність.

Комбінації за винаходом можуть також включати більше однієї діючої речовини з групи б), якщо бажано розширити спектр хвороб, з якими ведеться боротьба.

Соли азольного та морфолінового активних інгредієнтів одержують за допомогою реакцій з кислотами, наприклад, галогеноводневими кислотами такими як фтористоводнева кислота, хлористоводнева кислота, бромистоводнева кислота та йодистоводнева кислота, або сірчана кислота, фосфорна кислота чи азотна кислота, або органічні кислоти, такі як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота, пропіонова кислота, гліколева кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, мурашина кислота, бензолсульфокислота, п-толуол сульфокислота, метансульфокислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота та 1,2-нафталіндисульфокислота.

Сполуки активного інгредієнта є ефективними проти фітопатогенних грибків, що належать до таких класів аскоміцети (наприклад, *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*), базидіоміцети (наприклад, рід *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Puccinia*), недосконалі гриби (наприклад, *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Sepotoma*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyruncularia* та *Pseudocercospora herpotrichoides* (*Tapesia* spp.)) ооміцети (наприклад, *Phytophthora*, *Peronospora*, *Bremia*, *Pythium*, *Plasmopara*).

Цільові культури для областей застосування, описаних у цій заявці, включають, у межах даного винаходу, наприклад, такі види рослин зернові (пшениця, ячмінь, жито, овес, рис, сорго та спорід-

нені культури), буряк (цукровий буряк та кормовий буряк), насіннячкові культури, кісточкові фрукти та ягоди (яблука, груші, сливи, персики, мигдаль, вишні, полуниці, малина та ожина, бобові рослини (боби, сочевиця, горох, соя), олійні рослини (ріпак, річиця, мак, маслини, соняшники, кокос, ріцина звичайна, какао-боби, арахіс), огіркові рослини (кабачки, огірки, кавуни), волокнисті рослини (бавовна, льон, конопля, джут), citrusові фрукти (апельсини, лимони, грейпфрути, мандарини), овочі (шпинат, салат, спаржа, капуста, морква, цибуля, томати, картопля, паприка), рослини сімейства лаврових (авокадо, коричневе дерево, камфорне дерево), або рослини, такі як кукурудза, тютюн, горіхи, кофе, цукрова тростина, чай, виноград, хміль, банани та природні каучуконоси, а також декоративні рослини (квіти, чагарники, широколисті дерева та вічнозелені рослини, такі як хвойні). Цей перелік не створює якогось обмеження

6. Сполуки за даним винаходом є особливо ефективними проти справжньої борошнистої роси та іржи, грибів *Rhynchosporium*, *Pyrenophora* та *Leptosphaeria*, зокрема, проти патогенів однодольних рослин, таких як зернові, включаючи пшеницю та ячмінь

Кількість сполуки за винаходом, яку треба застосувати, буде залежати від багатьох факторів, таких як суміші, що застосовуються, суб'єкту обробки (рослина, ґрунт, насіння), тип обробки (наприклад, обприскування, обпилювання, протруєння насіння), мета обробки (профілактична чи терапевтична), тип грибів, що підлягають обробці, та час застосування

Найкращими партнерами для змішування зі сполуками формули II є такі, у яких R означає Cl, R₂ та R₃ означають H, R₄ означає CH₃ і R₅ означає циклопропіл, а A означає фрагмент (i) (загальновідомий як ципроконазол), такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, R₃ та R₄ означають H, R₅ означає пропіл, і A означає фрагмент (i) (загальновідомий як гексаконазол), такі, у яких R₁ означає 4-хлорфеноксигрупу, R₂ означає Cl, R₃, R₄ та R₅ означають H, і A означає фрагмент (ii) (загальновідомий як дифеноконазол), такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, R₃ та R₄ означають H, R₅ означає етил, і A означає фрагмент (ii) (загальновідомий як етаконазол), такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, R₃ та R₄ означають H, R₅ означає пропіл, і A означає фрагмент (ii) (загальновідомий як пропіконазол), такі, у яких R₁ означає Cl, R₂ означає H, R₃, R₄ та R₅ означають CH₃, і A означає фрагмент (iii) (загальновідомий як тебуконазол), такі, у яких R₁ означає Cl, R₂ означає H, і A означає фрагмент (iv) (загальновідомий як тритиконазол), такі, у яких R₁ означає H, R₂ означає F, R₆ означає 4-фторфеніл, і A означає фрагмент (v) (загальновідомий як флутриафол), такі, у яких R₁ означає H, R₂ означає Cl, R₆ означає 4-фторфеніл, і A означає фрагмент (vi) (загальновідомий як епоксиконазол), такі, у яких R₁ означає Cl, R₂ означає H, R₇ означає феніл, і A означає фрагмент (vii) (загальновідомий як фенбуконазол), такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, і A означає фрагмент (viii) (загальновідомий як бромуконазол), такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, R₈ означає пропіл, і A означає фрагмент (ix) (загаль-

новідомий як пенконазол), такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, R₈ означає алілоксигрупу, і A означає фрагмент (ix) (загальновідомий як імазалил), і такі, у яких R₁ та R₂ означають Cl, R₈ означає 1,1,2,2-тетрафторетоксиметил, і A означає фрагмент (ix) (загальновідомий як тетраконазол), такі, у яких R₁ означає F, R₂ означає H, R₅ означає CH₃, R₆ означає 4-фторфеніл, і A означає фрагмент (x) (загальновідомий як флусилазол), і такі, у яких R₁ означає хлор, R₂ означає підроген, R₃ та R₄ означають метил, і A означає фрагмент (xi) (загальновідомий як метконазол). З цієї групи особливий інтерес як кращі варіанти втілення винаходу являють пропіконазол, дифеноконазол, пенконазол та ципроконазол

Найкращими партнерами для змішування зі сполуками формули III є такі, у яких R₈ означає циклододецил (загальновідомий як додеморф), або C₁₀₋₁₃-алкіл (загальновідомий як тридеморф), або 3-(4-трет-бутилфеніл)-2-метилпропіл (загальновідомий як фенпропіморф). Переважно при використанні у сполуках за даним винаходом метильні групи у морфоліновому кільці сполук формули III знаходяться у цис-положенні

Сполука формули IV є загальновідомою як спіроксамін

Сполука формули V є загальновідомою як фенпропідин

Сполука формули VI є загальновідомою як диметоморф

Конкретні сполуки б), згадані у попередніх абзацах, є комерційно доступними. Інші сполуки, що входять до обсягу різних груп компонента б), можуть бути одержані за методиками, аналогічними до відомих методик одержання комерційно доступних продуктів

Було знайдено, що використання сполук формули II у поєднанні зі сполукою формули I, особливо з якоюсь сполукою із пенконазолу, пропіконазолу, ципроконазолу чи дифеноконазолу, несподівано та суттєво підвищує ефективність останньої проти грибів, і навпаки. Крім того, спосіб за винаходом є ефективним проти ширшого спектру грибів, з якими може вестись боротьба при використанні самих лише активних інгредієнтів за даним способом

Конкретними сполуками за даним винаходом є такі сполука формули I з другим фунгіцидом, обраним з групи, що складається з ципроконазолу, гексаконазолу, дифеноконазолу, етаконазолу, пропіконазолу, тебуконазолу, тритиконазолу, флутриафолу, епоксиконазолу, фенбуконазолу, бромуконазолу, пенконазолу, імазалилу, тетраконазолу, флусилазолу, метконазолу, додеморфа, тридеморфа, фенпропіморфа, спіроксаміну, прохлоразу, фенпропідину, диметоморфа, піриметанілу та ципродінілу

Найкращими сполуками за даним винаходом є сполуки фенпропідину, пенконазолу, ципроконазолу чи ципродінілу зі сполукою формули I

Вагове співвідношення а) б) обирають таким чином, щоб одержати синергичну фунгіцидну дію. Загалом вагове співвідношення а) б) становить від 10:1 до 1:50. Про синергичну дію комбінації за винаходом свідчить той факт, що фунгіцидна дія композиції а) + б) є сильнішою за суму фунгіцид-

них дій а) та б)

Якщо компонент б) є азольним фунгіцидом формули II, то вагове співвідношення а) б) становить, наприклад, від 10 1 до 1 10, особливо від 5 1 до 1 5, а ще краще від 2 1 до 1 4

Якщо компонент б) є морфоліновим фунгіцидом формули III, то вагове співвідношення а) б) становить, наприклад, від 1 1 до 1 10, особливо від 1 2 до 1 10, а ще краще від 1 3 до 1 8

Якщо компонент б) є фунгіцидом формули IV, то вагове співвідношення

а) б) становить, наприклад, від 1 1 до 1 10, особливо від 1 2 до 1 10, а ще краще від 1 3 до 1 8

Якщо компонент б) є фунгіцидом формули V, то вагове співвідношення а)

б) становить, наприклад, від 1 1 до 1 10, особливо від 1 2 до 1 10, а ще краще від 1 3 до 1 8

Якщо компонент б) є фунгіцидом формули VI, то вагове співвідношення а) б) становить, наприклад, від 1 1 до 1 20, особливо від 1 3 до 1 15, а ще краще від 1 4 до 1 10

Спосіб за винаходом включає нанесення на рослини, що обробляються, або осередок, де вони знаходяться, фунгіцидні ефективно сумарної кількості сполуки формули I та сполуки компонента б), у суміші або окремо

Термін "осередок" (локус), що використовується у цьому описі, повинен охоплювати поля, на яких ростуть оброблювані культурні рослини, або де висіане насіння рослин, що культивуються, або місце, де насіння буде внесено до ґрунту. Термін "насіння" повинен охоплювати матеріал для розмноження рослин, такий як живці, паростки, насіння, пророщене чи замочене насіння

Змінена сторінка

10

Нові сполуки є дуже ефективними щодо широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема, з класів *Ascomycetes* та *Basidiomycetes*. Деякі з них мають системну дію і можуть бути використані як листяні та ґрунтові фунгіциди

Фунгіцидні комбінації становлять особливий інтерес для боротьби з великою кількістю грибів на різних сільськогосподарських культурах чи їх насінні, особливо на пшениці, житі, ячмені, вівсі, рисі, кукурудзі, на газонах, на сої, каві, цукровій тростині, фруктах та декоративних рослинах у сільському господарстві та виноградарстві, та на овочах, таких як огірки, боби та гарбузи

Сполуки наносять шляхом обробки грибів або насіння, рослин чи матеріалів, яким загрожує ураження грибами, або ґрунту фунгіцидно ефективною кількістю активних інгредієнтів

Агенти можуть бути нанесені до або після інфікування матеріалів, рослин чи насіння грибами

Нові комбінації є особливо корисними для боротьби з такими хворобами рослин

Erysiphe graminis у зернових,

Erysiphe cichoracearum та *Sphaerotheca fuliginea* у гарбузів,

Podosphaera leucotricha у яблунь,

Uncinula necator у винограду,

роду *Puccinia* у зернових,

роду *Rhizoctonia* у бавовни, рису та на газонах,

роду *Ustilago* у зернових та цукрової тростини,

Venturia inaequalis (парша) у яблунь,

роду *Helminthosporium* у зернових,

Septoria nodorum у пшениці,

и *Septoria tritici* у пшениці,

Rhynchosporium secalis у ячменя,

Botrytis cinerea (сіра гниль) у полуниці, томатів та винограду,

Cercospora arachidicola у арахіса,

Pseudocercospora herpotrichoides (*Tapesia* spp.) у пшениці та ячменя,

Pyrenophora teres у ячменю,

Pyricularia oryzae у рису,

Phytophthora infestans у картоплі та томатів,

родів *Fusarium* та *Verticillium* у різних рослин,

Plasmopara viticola у винограду,

роду *Alternaria* у фруктів та овочів

При нанесенні на рослини сполука формули I застосовується з витратою від 50 до 200г/га, особливо від 75 до 150г/га, наприклад, 75, 100 або 125г/га, у поєднанні з від 50 до 1500г/га, особливо від 60 до 1000г/га, наприклад, 75г/га, 80г/га, 100г/га, 125г/га, 150г/га, 175г/га, 200г/га, 300г/га, 500г/га або 1000г/га, сполуки компонента б), у залежності від класу хімікату, який використовується як компонент б). Якщо компонент б) є азольним фунгіцидом формули II, то у поєднанні зі сполукою формули I наноситься, наприклад, від 50 до 300г активного інгредієнта /га. Якщо компонент б) є морфоліновим фунгіцидом формули III, то у поєднанні зі сполукою формули I наноситься, наприклад, від 250 до 500г активного інгредієнта /га. Якщо компонент б) є сполукою формули IV, то у поєднанні зі сполукою формули I наноситься, наприклад, від 300 до 450г активного інгредієнта /га. Якщо компонент б) є сполукою формули V, то у поєднанні зі сполукою формули I наноситься, наприклад, від 300 до 450г активного інгредієнта /га, якщо компонент б) є сполукою формули VI, то у поєднанні зі сполукою формули I наноситься, наприклад, від 100 до 900г активного інгредієнта /га, якщо компонент б) є сполукою прохлоразу, то у поєднанні зі сполукою формули I наноситься, наприклад, від 50 до 300г активного інгредієнта /га.

У сільськогосподарській практиці норми витрат залежать від типу бажаної дії і змінюються від 0,02 до 3кг активного інгредієнта на гектар

Якщо активні інгредієнти використовуються для обробки насіння, то загалом достатні норми витрат складатимуть від 0,001 до 50, краще від 0,01 до 10г на кг насіння

Даний винахід пропонує також фунгіцидні композиції, які включають сполуку формули I та сполуку компонента б). Композиція за винаходом може бути застосована у звичайній формі. Наприклад, у формі подвійного пакета, швидко розчинного гранулята, плинного чи змочуваного порошку у поєднанні з прийнятними для сільського господарства ад'ювантами. Такі композиції можуть бути одержані у звичайний спосіб, наприклад, шляхом змішування активних інгредієнтів з відповідними ад'ювантами (розріджувачами або розчинниками), необов'язково, іншими компонентами композицій, такими як поверхнево-активні речовини)

Придатні носії та ад'юванти можуть бути твер-

дими чи рідкими і є речовинами, які звичайно використовуються у технології одержання композицій, такими як, наприклад, природними чи регенованими мінеральними речовинами, розчинниками, диспергентами, змочувальними агентами, агентами, що сприяють прилипанню, загусниками, зв'язуючими агентами чи добривами. Такі носії описані, наприклад, у WO 96/22690.

Композиції, призначені для застосування, зокрема, у розпилюваних формах, такі як вододисперговані концентрати чи змочувані порошки, можуть містити поверхнево-активні речовини, такі як агенти змочування та диспергенти, наприклад, продукт конденсації формальдегіду з нафталінсульфонатом, алкіларилсульфонат, лігнінсульфонат, алкілсульфат жирної кислоти та етоксирований алкілфенол і етоксирований жирний спирт.

Композиція для протруєння насіння наноситься на насіння у відомий спосіб з використанням сполуки за винаходом та розріджувача у формі придатної композиції для протруєння насіння, наприклад, у вигляді водної суспензії або у формі сухого порошку, який має добру адгезію до насіння. Такі композиції для протруєння насіння є відомими фахівцям. Композиції для протруєння насіння можуть містити окремі активні інгредієнти або сполуки активних інгредієнтів у капсулюванні формі, наприклад, у вигляді капсул з повільним виділенням чи мікрокапсул.

Загалом, композиції включають від 0,01 до 90% по масі активного агента, від 0 до 20% сільськогосподарсько прийнятної поверхнево-активної речовини, та від 10 до 99,99% твердого чи рідкого ад'юванта (ад'ювантів), причому активний агент складається з принаймні трьох сполук формули I разом зі сполукою компонента б) I, необов'язково, інших активних агентів, особливо, гуазатину та феніклонілу. Концентровані форми композицій звичайно містять від 2 до 80%, краще від 5 до 70% по масі, активного агента. Придатні для застосування форми композицій можуть містити, наприклад, від 0,01 до 20% по масі, краще від 0,01 до 5% по масі, активного агента.

Приклади конкретних композицій комбінацій описані, наприклад, у WO 96/22690, наприклад, для змочуваних порошків, емульгованих концентратів, дустів, екструдованих гранул, гранул з покриттям, концентрату суспензії.

Суспензія капсул з повільним виділенням

28 частин суміші сполуки формули I та сполуки компонента б), або кожної з цих сполук окремо, змішують з 2 частинами ароматичного розчинника та 7 частинами суміші толуолдіізоціанат/поліметиленполіфенілізоціанат (8:1). Цю суміш емульгують у суміші 1,2 частин полівінілового спирту, 0,05 частин піногасника, та 51,6 частин води до одержання бажаного розміру часток. До цієї емульсії додають суміш 2,8 частин 1,6-діаміногексану та 5,3 частин води. Суміш перемішують до закінчення реакції полімеризації. Одержану суспензію капсул стабілізують доданням 0,25 частин загусника та 3 частин диспергувального агента. Композиція суспензії капсул містить 28% активних інгредієнтів. Середній діаметр капсул становить 8-15 мікрон. Одержана композиція наноситься на насіння у вигляді водної суспензії за

допомогою апарата, придатного для цієї мети.

У тих випадках, коли комерційні продукти краще виготовляють у вигляді концентратів, кінцевий споживач буде звичайно використовувати розведені композиції.

Біологічні приклади

Синергічний ефект спостерігається, якщо для суміші активних інгредієнтів є більшою за суму дій окремих компонентів.

Очікувана дія певної суміші активних інгредієнтів визначається так званою формулою Колбі (COLBY) і може бути розрахована таким чином (COLBY, S R «Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination» Weeds, Vol 15, pp 20-22, 1967).

Млн⁻¹ (ppm) = міліграм активного інгредієнта (=a і) на літр розпилюваної суміші X=% дії активного інгредієнта I при використанні р млн⁻¹ активного інгредієнта Y=% дії активного інгредієнта II при використанні q млн⁻¹ активного інгредієнта.

Згідно з Колбі, очікувана (адитивна) дія активних інгредієнтів I+II при використанні r+q млн⁻¹ активних інгредієнтів складає:

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

Якщо дія, що спостерігається у дійсності (O), перевищує очікувану дію (E), то дія суміші є суперадитивною, тобто спостерігається синергічний ефект.

За іншим варіантом, синергічна дія може бути визначена за кривими залежності доза-ефект так званім методом WADLEY. У цьому методі ефективність a і визначається шляхом порівняння ступеню грибкового ушкодження оброблених рослин з показниками для необроблених, аналогічно інкульованих та інкубованих контрольних рослин. Випробування кожного a і проводять при 4-5 концентраціях. Криві залежності доза-ефект використовують для визначення EC90 (тобто концентрації a і, яка забезпечує 90% пригнічення хвороби) окремих сполук, а також їх комбінації (EC90_{спостер}). Такі експериментально знайдені значення для сумішей з певним ваговим співвідношенням порівнюють із значеннями, які спостерігались би при наявності лише комплементарної ефективності компонентів (EC90(A+B)_{очікувана}). Величину EC90(A+B)_{очікувана} розраховують згідно з Wadley (Levi et al, EPPO-Bulletin, 16, 1986, 651-657).

$$EC90(A+B)_{очікувана} = \frac{a+b}{\frac{a}{EC90(A)_{спостер}} + \frac{b}{EC90(B)_{спостер}}}$$

де a та b означають масові частки сполук A та B у суміші, а індекси (A), (B), (A+B) стосуються спостережуваних значень EC90 для сполук A, B або даної їх суміші A+B. Співвідношення $EC90(A+B)_{очікувана} / EC90(A+B)_{спостер}$ виражає коефіцієнт взаємодії (F). У випадку синергізму F > 1.

Приклад В-1 Залишкова захисна дія проти Venturia inaequalis на яблунях

Живці яблунь із свіжими паростками довжиною 10-20 см обприскують до початку скапування водною сумішшю для обприскування, одержаною з композиції змочуваного порошку суміші активних

інгредієнтів і через 24 години інфікують суспензією конідій гриба. Рослини інкубують протягом 5 днів при відносній вологості 95-100% і утримують у теплиці протягом ще 10 днів при 20-24 °С. Ураження грибом оцінюють через 12 днів після інфікування.

Приклад В-2. Для проти *Botrytis cinerea* на плодах яблунь. Штучно пошкоджені яблука обробляють шляхом закапування суміші активних інгредієнтів у суміш для обприскування пошкоджених ділянок. Потім оброблені фрукти інокують суспензією спор гриба і інкубують протягом одного тижня при високій вологості та температурі біля 20 °С. Фунгіцидну дію досліджуваної сполуки визначають за кількістю пошкоджених ділянок, що почали гнити.

Приклад В-3. Для проти *Podosphaera leucotricha* на паростках яблунь. Живці яблунь зі свіжими паростками довжиною 15 см обприскували сумішшю активних інгредієнтів для обприскування. Через 24 години оброблені рослини інфікували суспензією конідій гриба і поміщали до кліматичної камери при відносній вологості 70% і 20 °С. Ураження грибом оцінювали через 12 днів після інфікування.

Приклад В-4. Для проти *Drechslera teres* на ячмені.

Рослини ячменя сорту «Golden Promise» у віці 10 днів обприскували сумішшю активних інгредієнтів для обприскування. Через 24 години оброблені рослини інфікували суспензією конідій гриба і інкубували до кліматичної камери при відносній воло-

гості 70% і 20-22 °С. Ураження грибом оцінювали через 5 днів після інфікування.

Приклад В-5. Ефективність проти *Erysiphe graminis f. sp. tritici* на пшениці. Від п'яти до десяти насінин пшениці сорту «Аппа» висіювали у пластикові горшечки діаметром 7 см і вирощували від 7 до 12 днів при 20 °С і відносній вологості 50-70%. Коли первинні листи повністю розпускались, рослини обробляли обприскуванням водними рідинами для обприскування, які містили окремі сполуки або їх суміші (тут та надалі а і). Усі сполуки використовували у вигляді експериментально одержаних чи комерційно доступних композицій, комбінації застосовували у вигляді змішаних у резервуарі сумішей. Застосування включало обприскування листя майже до стикання (по три горшечки на курс обробки). Через 24 години після обробки або за 24 години до обробки рослини інокулювали у осаджувальній вежі свіжими спорами *Erysiphe graminis f. sp. tritici*. Потім рослини інкубували у камері росту при 20 °С і відносній вологості 60%. Через сім днів після інокуляції оцінювали відсоток інфекції первинних листів. Ефективність а і визначали шляхом порівняння ступеню грибкового пошкодження оброблених рослин з показником для необроблених, аналогічно інокульованих та інкубованих контрольних рослин. Кожен а і випробовували при 4-5 концентраціях. Коефіцієнт синергізму розраховували за методом Колбі (COLBY).

Результати

Таблиця 1

(лікувальне застосування)

Хінок-сифен, мг а і / л	Ципрокона-зол, мг а і / л	Пропікона-зол, мг а і / л	Фенпропідин мг а і / л	Співвідношення	% виявленої активності	% очікуваної активності	Коеф. F за Colby
0,05					1		
0,1					3		
0,25					6		
0,5					4		
1					7		
					25		
	0,05				7		
	0,1				8		
	0,25				16		
	0,5				24		
		0,1			34		
			0,05		0		
1				1 25	41	30	1,4
0,05	0,05			1 1	17	8	2,2
0,05	0,1			1 2	15	9	1,6
0,05	0,25			1 5	25	17	1,5
0,1	0,05			2 1	16	10	1,6
0,1	0,1			1 1	21	11	1,9
0,1	0,5			1 5	37	26	1,4
0,25	0,25			1 1	30	21	1,4
0,25	0,5			1 2	48	29	1,7
0,5	0,25			2 1	40	20	2
0,5	0,5			1 1	58	27	2,2
0,05		0,1		1 2	48	35	1,3
0,05			0,05	1 1	40	1	40

(захисне застосування)

Хіноксифен, мг а / л	Ципро- коназол мг а / л	Пропі- коназол мг а / л	Фенпро- підин, мг а / л	Співвідно- шення	% виявленої активності	% очікуваної активності	Коеф. F за Colby
0,05					0		
0,1					1		
0,25					3		
	0,05				1		
	0,1				2		
	0,25				4		
	0,5				12		
		0,1			1		
		0,25			12		
			0,5		2		
0,05	0,25			1 5	7	4	1,5
0,1	0,05			2 1	6	2	3
0,1	0,1			1 1	11	3	3,6
0,1	0,25			1 2,5	16	5	3,2
0,1	0,5			1 5	17	13	1,3
0,25	0,1			2,5 1	14	5	2,8
0,25	0,25			1 1	12	7	1,7
0,05		0,1		1 2	11	1	11
0,05		0,25		1 5	23	12	1,9
0,05			0,5	1 10	4	2	2

Приклад В-6 Польові випробування на *Erysiphe graminis* Польові випробування проводили у Німеччині на озимій пшениці сорту Kanzler. Експеримент проводився шляхом 4 паралельних дослідів на рандомізованих ділянках по 12,5м². Ципроконазол використовували у вигляді композиції ЕС240, хіноксифен - SC500, і суміш ципроконазол/хіноксифен -SC155. Ципроконазол наносили у дозі 80г а / га, хіноксифен - 75г а / га, і суміш міс-

тила таку ж кількість окремих активних інгредієнтів. Об'єм розпилювання для усіх обробок становив 400л/га. Оцінка захворювання на *Erysiphe graminis* здійснювалась через 29 днів після застосування, коли необроблені контрольні рослини мали 15% інфікованої площі листя. Результати наведені у % активності, розрахованих на основі % інфікованої площі листя. Результат

	концентрація	% інфікованої площі листя через 29 днів	% виявленої активності	% очікуваної ак- тивності	Коеф. F за Colby
контроль (необроб- лені)		15			
Ципроконазол	SL100, 80г а / га	6	60		
Хіноксифен	SC500, 75г а / га	10	33		
Суміш	SC155, 155г а / га	2	87	73	1,2

Приклад В-7 Активність проти *Uncinula necator*. Рослини винограду у віці 4 тижнів (4-5 листів) обприскували майже до стикання суспензією, що містила 250мг активного інгредієнта. Нанесеній речовині давали висохнути. Через один день оброблені рослини інюкулювали розпилюванням зібраних конідій над дослідними рослинами, потім

рослини інкубували у камері росту протягом 10-14 днів при +22 °С і відносній вологості 70%. Ефективність досліджуваних сполук визначали шляхом порівняння ступеню грибкового пошкодження з показником для необроблених, аналогічно інюкульованих контрольних рослин. Суміші за винаходом виявляли добру активність у цих прикладах.

Таблиця 3

Хіноксифен, мг а і /л	Пенконазол, мг а і /л	Співвідношен- ня	% виявленої актив- ності	% очікуваної актив- ності	Коеф. F за Colby
0,1			48		
1			58		
	0,1		7		
	1		42		
0,1	0,1	1 1	60	52	1,2
1	1	1 1	88	76	1,2
1	0,1	10 1	83	61	1,4

Приклад В-8 Активність проти *Septoria* (польові випробування) Польові випробування проводили у Великобританії на озимій пшениці сорту Consort Експеримент проводився шляхом 4 паралельних дослідів на рандомізованих ділянках по 36 м² кожна Нанесення здійснювали при 5-10% інфікованої площі листя на нижніх листах Ципроконазол використовували у вигляді композиції ЕС240, хіноксифен - SC500, і суміш ципроконазол/хіноксифен - SC155 Ципроконазол наносили у

дозі 80г а і /га, хіноксифен - 75г а і /га, і суміш містила таку ж кількість окремих активних інгредієнтів Об'єм розпилювання для усіх обробок становив 200л/га Оцінка захворювання на *Septoria spp* здійснювалась через 84 дні після застосування, коли необроблені контрольні рослини мали приблизно 97% інфікованої площі листя Результати наведені у % активності, розрахованих на основі % інфікованої площі листя Результат

	концентрація	% інфікованої площі листя через 84 дні	% виявленої активності	% очікуваної ак- тивності	Коеф. F за Colby
контроль (необроб- лені)		97			
Ципроконазол	SL100, 80г а і /га	56	42		
Хіноксифен	SC500, 75г а і /га	85	12		
Суміш	SC155, 155г а і /га	38	61	49	1,2