



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81731 (13) C2

(51) МПК (2006)

A01N 43/90

A01N 43/78 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/32 (2006.01)

A01N 43/08 (2006.01)

A01P 3/00

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

(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ ДЛЯ БОРОТЬБИ З ПАТОГЕННИМИ ГРИБАМИ ТА ЗАСІБ, СПОСІБ БОРОТЬБИ, ПОСІВНИЙ МАТЕРІАЛ, ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК У СУМІШІ

1

2

(21) а200613154

(22) 11.05.2005

(24) 25.01.2008

(86) РСТ/ЕР2005/005069, 11.05.2005

(31) 10 2004 024 203.8

(32) 13.05.2004

(33) DE

(72) ТОРМО І БЛАСКО ЙОРДІ, ES/DE, ГРОТЕ  
ТОМАС, ШЕРЕР МАРІА, ШТІРЛЬ РАЙНХАРД,  
ШТРАТМАНН ЗІГФРИД, ШЬОФЛЬ УЛЬРІХ, ГЕВЕР  
МАРКУС

(73) БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЬШАФТ

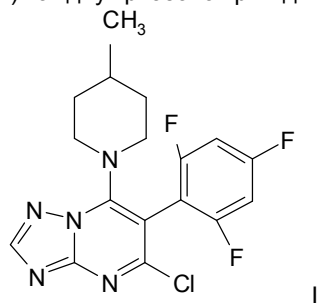
(56) ЕР 03066609, А, 14.08.2003

WO 9710716, А, 27.03.1997

ЕР 0545099, 09.06.1993

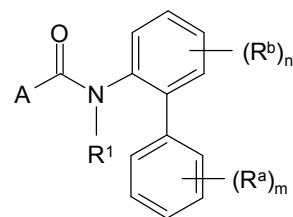
(57) 1. Фунгіцидна суміш для боротьби з  
патогенними грибами, яка містить

1) похідну триазолопиримідину формули I



та

2) принаймні один біфеніламід формули II

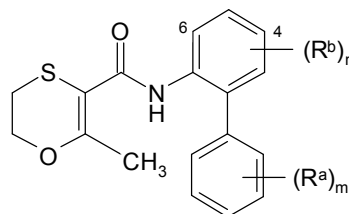


, II

у якій змінні мають наступне значення:

А означає оксатіїн або 5-членний гетероарил,  
який містить від одного до чотирьох атомів азоту  
або від одного до трьох атомів азоту і/або один  
атом сірки або кисню,причому А може бути заміщений одним або двома  
однаковими або різними замісниками R;R означає галоген, ціано, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-  
галогеналкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілтіо;R<sup>1</sup> означає водень, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
алкілкарбоніл або одну зв'язану карбонілом групу  
А;R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> означають незалежно один від одного  
галоген, ціано, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галогеналкіл, C<sub>1</sub>-  
C<sub>6</sub>-алкоксикарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілтіо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
алкілкарбоніл, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілен або C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-  
алкенілен, який зв'язує два суміжних атоми  
вуглецю;n дорівнює 0, 1, 2, 3, 4 або 5, причому R<sup>a</sup> може  
бути однаковим або різним, якщо n більше 1;p дорівнює 0, 1 або 2; причому R<sup>b</sup> може бути  
однаковим або різним, якщо p дорівнює 2,

у синергічно ефективній кількості.

2. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка містить сполуку  
формули IIA

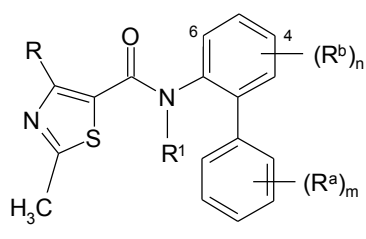
, IIA

у якій (R<sup>a</sup>)<sub>m</sub> та (R<sup>b</sup>)<sub>n</sub> мають значення відповідно до  
п. 1.3. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка містить сполуку  
формули IIB

(13) C2

(11) 81731

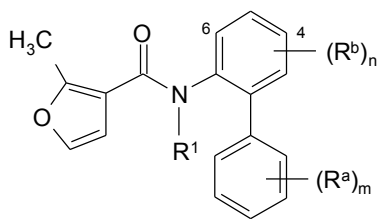
(19) UA



, IIB

у якій змінні мають значення відповідно до п. 1.

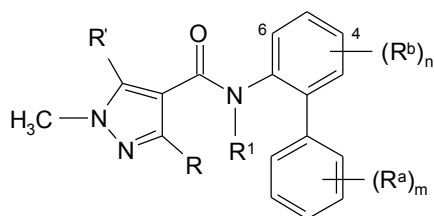
4. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка містить сполуку формули IIC



, IIC

у якій змінні мають значення відповідно до п. 1.

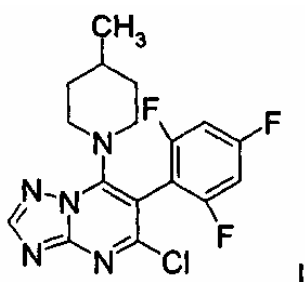
5. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка містить сполуку формули IID



, IID

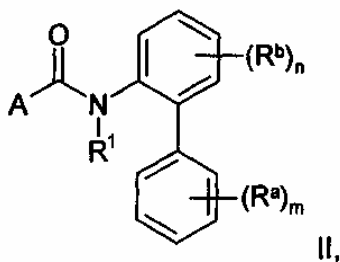
Даний винахід стосується фунгіцидних сумішей, які містять як активні компоненти

1) похідну триазолопіримідину формули I



та

2) принаймні один біфеніламід формули II



II,

у якій змінні мають наступне значення:

у якій змінні мають значення відповідно до п. 1 та R' відповідає групі R.

6. Фунгіцидна суміш за будь-яким з пп. 1-5, яка містить сполуку формули I та біфеніламід у масовому співвідношенні від 100:1 до 1:100.

7. Фунгіцидний засіб, який містить рідкий або твердий носій та суміш за будь-яким з пп. 1-6.

8. Спосіб боротьби з фітопатогенними грибами, який **відрізняється** тим, що гриби, їх простір вирощування або рослини, ґрунт або посівний матеріал, що підлягають захисту від них, обробляють ефективною кількістю сполуки I та сполуки II за п. 1.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що сполуки I та II за п. 1 вносять одночасно, а саме спільно, роздільно одна за одною або послідовно.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що сполуки I та II за п. 1 або суміш за будь-яким з пп. 1-6 застосовують у кількості від 5 г/га до 1000 г/га.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що сполуки I та II за п. 1 або суміш за будь-яким з пп. 1-6 застосовують у кількості від 1 до 1000 г/100 кг посівного матеріалу.

12. Посівний матеріал, який містить суміш за будь-яким з пп. 1-6 у кількості від 1 до 1000 г/100 кг.

13. Застосування сполук I та II за п. 1 для одержання придатного для боротьби з патогенними грибами засобу.

A означає оксатиїн або 5-членний гетероарил, який містить від одного до чотирьох атомів азоту або від одного до трьох атомів азоту і/або один атом сірки або кисню,

причому A може бути заміщений одним або двома однаковими або різними замісниками R;

R означає галоген, ціано, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-галогеналкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілтіо;

R<sup>1</sup> означає водень, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілкарбоніл або одну зв'язану карбонілом групу A;

R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> означають незалежно один від одного галоген, ціано, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галогеналкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкоксикарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілтіо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілкарбоніл, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілен або C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкенілен, який зв'язує два суміжних атоми вуглецю;

m дорівнює 0, 1, 2, 3, 4 або 5, причому R<sup>a</sup> може бути однаковим або різним, якщо n більше 1;

n дорівнює 0, 1 або 2; причому R<sup>b</sup> може бути однаковим або різним, якщо n дорівнює 2;

у синергічно ефективній кількості.

Крім того, винахід стосується способу боротьби з патогенними грибами сумішами 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, 5-хлор-7-(4-метилпіперидин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин, її одержання та її дія проти патогенних грибів відомі з публікацій (див. документ WO 98/46607).

Сполука формули II, її одержання та її активність проти патогенних грибів також відомі з літературних джерел [див. документи WO 01/42223; DE 198 40 322; JP 07/145 156; JP 2001/302 605; WO 03/066609; WO 03/066610; WO 03/099803; WO 03/099804; DE-A 102 46 959].

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

При врахуванні зниження норм витрати та розширення спектра дії відомих сполук в основу даного винаходу була покладена задача розробити суміші, які при витраті по можливості малих загальних кількостей діючих речовин проявляють кращу дію проти патогенних 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 послідовному застосуванні сполуки I та сполуки II можна краще боротися з патогенними грибами, ніж окремими сполуками (синергічні суміші).

Суміші сполуки I та сполуки II, відповідно, одночасне спільне або роздільне застосування сполуки I та сполуки II, відрізняються прекрасною дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема із класу Ascomycetes, Deuteromycetes, Oomycetes та Basidiomycetes. Вони застосовуються для захисту рослин як листяні, ґрунтові та протравні фунгіциди.

Вони мають особливе значення при боротьбі з великою кількістю грибів на різних культурних рослинах, таких, як банани, бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові та гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, кава, картопля, кукурудза, плодові культури, рис, жито, соя, томати, виноград, пшениця, декоративні рослини, цукрова тростина та на великій кількості насіння.

Зокрема вони придатні для боротьби з наступними фітопатогенними грибами: *Blumeria graminis* (справжня борошниста роса) на зернових, *Erysiphe cichoracearum* та *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблунях, *Uncinula necator* на виноградних лозах, види *Rhizoctonia* на ячмені, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі та дернині, види *Ustilago* на зернових та цукровій тростині, *Venturia inaequalis* на яблунях, види *Bipolaris* та *Drechslera* на зернових, рисі та дернині, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* на полуниці, овочевих культурах та виноградних лозах, види *Mycosphaerella* на бананах, земляному горісі та зернових, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці та ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі та помідорах, види *Pseudoperonospora* на гарбузових культурах та хмелі, *Plasmopara viticola* на виноградних лозах, види *Alternaria* на овочевих та плодових культурах, а також види *Fusarium* та *Verticillium*.

Зокрема вони придатні для боротьби проти патогенних грибів із класу Oomycetes. Крім того, вони придатні для захисту матеріалів (наприклад, деревини), наприклад, проти *Raecilomyces variotii*.

Сполука I і сполука II можуть вноситися одночасно спільно або роздільно або послідовно, причому черговість застосування загалом не впливає на успіх обробки.

У зазначених для формули II визначеннях символів застосовуються збірні поняття, які відповідають наступним замісникам:

галоген: означає фтор, хлор, бром та йод;

алкіл: означає насичені, нерозгалужені або розгалужені вуглеводневі залишки із числом атомів вуглецю від 1 до 4, наприклад, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, такий, як метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутіл, 1-метилпропіл, 2-метилпропіл, 1,1-диметилетил;

галогеналкіл: означає нерозгалужені або розгалужені алкільні групи із числом атомів вуглецю 1 або 2 (як наведено вище), причому в цих групах атоми водню можуть бути частково або повністю замінені атомами галогену, наведеного вище, зокрема C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-галогеналкіл, такий, як хлорметил, бромметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил, 1-хлоретил, 1-брометил, 1-фторетил, 2-фторетил, 2,2-дифторетил, 2,2,2-трифторетил, 2-хлор-2-фторетил, 2-хлор-2,2-дифторетил, 2,2-дихлор-2-фторетил, 2,2,2-трихлоретил, пентафторетил або 1,1,1-трифторпроп-2-іл.

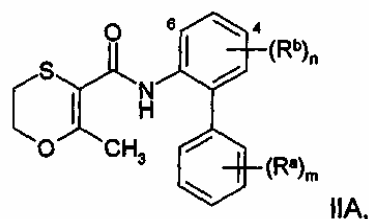
5-членний гетероарил, який містить від одного до чотирьох атомів азоту або від одного до трьох атомів азоту і/або один атом сірки або кисню: 5-членні гетероарильні групи, які поряд з атомами вуглецю можуть містити від одного до чотирьох атомів азоту або від одного до трьох атомів азоту та один атом сірки або кисню в як члени циклу, наприклад, 2-фурил, 3-фурил, 2-тієніл, 3-тієніл, 2-піроліл, 3-піроліл, 3-піразоліл, 4-піразоліл, 5-піразоліл, 2-оксазоліл, 4-оксазоліл, 5-оксазоліл, 2-тіазоліл, 4-тіазоліл, 5-тіазоліл, 2-імідазоліл, 4-імідазоліл та 1,3,4-триазол-2-іл;

алкілен: двовалентні нерозгалужені ланцюги з 1-4 CH<sub>2</sub>-групами, наприклад, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> та CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

алкенілен: двовалентні нерозгалужені ланцюги з 2-4 атомами вуглецю та одним або двома подвійними зв'язками, наприклад, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH=CHCH<sub>2</sub>, CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> та CH=CHCH=CH.

Формула II представляє зокрема сполуки, у яких η означає 1 або 2, зокрема 1.

При одній формі виконання суміші відповідно до винаходу відповідають біфеніламідам формули IIa:



у якій  $(R^a)_m$  та  $(R^b)_n$  мають значення як для формули II.

Кращі сполуки формули IIA, у якій  $n$  означає 0 або 1, причому якщо  $n$  означає 1, група  $R^b$  знаходиться бажано в положенні 4. Особливо кращі сполуки формули IIA, у якій  $n=0$ . Поряд із цим також кращі сполуки формули IIA, у якій  $m$  означає 1 або 2, причому один замісник знаходиться в пара-положенні.

Бажано  $R^a$  вибраний із груп, які включають галоген, такий, як фтор, хлор, бром ціано;  $C_1$ - $C_4$ -алкіл, такий, як метил;  $C_1$ - $C_4$ -галогеналкіл, такий, як трифторметил;  $C_1$ - $C_4$ -алкоксигрупу, таку, як метокси;  $C_1$ - $C_4$ -галогеналкоксигрупу, таку, як трифторметокси;  $C_1$ - $C_4$ -алкілтіогрупу, таку, як метилтіо.

Зокрема, кращі наступні сполуки формули IIA:

| №     | $(R^a)_m$         | $(R^b)_n$ |
|-------|-------------------|-----------|
| IID-1 | 2-F,4-Cl          | -         |
| IID-2 | 4-CF <sub>3</sub> | -         |

| №      | $(R^a)_m$               | $(R^b)_n$ |
|--------|-------------------------|-----------|
| IID-3  | 4-OCF <sub>3</sub>      | -         |
| IID-4  | 4-SCH <sub>3</sub>      | -         |
| IID-5  | 4-Br                    | -         |
| IID-6  | 3,4-Cl <sub>2</sub>     | -         |
| IID-7  | 2,4-Cl <sub>2</sub>     | -         |
| IID-8  | 2-CH <sub>3</sub> ,4-Cl | -         |
| IID-9  | 3-F,4-Cl                | -         |
| IID-10 | 3-Cl,4-F                | -         |
| IID-11 | 3,5-Cl <sub>2</sub>     | -         |
| IID-12 | 3,4-F <sub>2</sub>      | -         |
| IID-13 | 3-CF <sub>3</sub> ,4-Cl | -         |
| IID-14 | 3,4-Cl <sub>2</sub>     | 4-F       |
| IID-15 | 3-CH <sub>3</sub> ,4-Cl | -         |
| IID-16 | 3,4-Cl <sub>2</sub>     | 6-F       |
| IID-17 | 4-Cl                    | -         |
| IID-18 | 2,4-F <sub>2</sub>      | -         |
| IID-19 | 4-CN                    | -         |
| IID-20 | 3-F,4-CF <sub>3</sub>   | -         |
| IID-21 | 3-CH <sub>3</sub> ,4-F  | -         |
| IID-22 | 3-Cl,4-CH <sub>3</sub>  | -         |
| IID-23 | 2-F,4-CH <sub>3</sub>   | -         |
| IID-24 | 3,5-F <sub>2</sub>      | -         |
| IID-25 | 3-Cl,4-CF <sub>3</sub>  | -         |

Кращі сполуки формули IIB, у яких  $R$  означає галогенметил, зокрема, дифторметил або трифторметил.

Поряд із цим кращі сполуки IIB, у яких  $R^1$  означає водень, метил, ацетил або 2-метил,4-дифторметилтіазол-5-іл-карбоніл, зокрема, водень.

Однаковою мірою кращі сполуки IIB, у яких  $R^a$  означає галоген, ціано, метил, метокси, галогенметил, такий, як трифторметил або галогенметокси, такий, як трифторметокси.

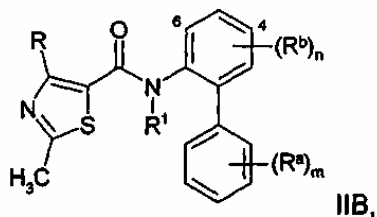
Поряд із цим кращі сполуки IIB, у яких  $R^b$  означає галоген. Далі кращі сполуки IIB, у яких  $n=0$ .

Крім того, кращі сполуки IIB, у яких  $m$  означає 1 або 2, причому один замісник переважно знаходиться в пара-положенні.

Зокрема, кращі наступні сполуки формули IIB:

| №      | R                | $R^1$                                     | $(R^a)_m$               |
|--------|------------------|---|-------------------------|
| IID-1  | CHF <sub>2</sub> | C(=O)CH <sub>3</sub>                      | 4-Br                    |
| IID-2  | CHF <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                           | 4-Cl                    |
| IID-3  | CHF <sub>2</sub> | 2-метил,4-дифторметилтіазол-5-іл-карбоніл | 3-CH <sub>3</sub> ,4-Cl |
| IID-4  | CHF <sub>2</sub> | 2-метил,4-дифторметилтіазол-5-іл-карбоніл | 3,5-Cl <sub>2</sub>     |
| IID-5  | CHF <sub>2</sub> | 2-метил,4-дифторметилтіазол-5-іл-карбоніл | 4-Cl                    |
| IID-6  | CHF <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                           | 4-Br                    |
| IID-7  | CHF <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                           | 4-F                     |
| IID-8  | CHF <sub>2</sub> | C(=O)CH <sub>3</sub>                      | 4-F                     |
| IID-9  | CHF <sub>2</sub> | H   | 3-Cl,4-F                |
| IID-10 | CHF <sub>2</sub> | H   | 4-Br                    |
| IID-11 | CHF <sub>2</sub> | H   | 4-CF <sub>3</sub>       |
| IID-12 | CHF <sub>2</sub> | H   | 3-Cl                    |
| IID-13 | CHF <sub>2</sub> | H   | 4-OCF <sub>3</sub>      |
| IID-14 | CHF <sub>2</sub> | H   | 4-SCH <sub>3</sub>      |
| IID-15 | CHF <sub>2</sub> | H   | 4-F                     |
| IID-16 | CHF <sub>2</sub> | H   | 3,4-Cl <sub>2</sub>     |
| IID-17 | CHF <sub>2</sub> | H   | 2,4-Cl <sub>2</sub>     |
| IID-18 | CHF <sub>2</sub> | H   | 2-CH <sub>3</sub> ,4-Cl |
| IID-19 | CHF <sub>2</sub> | H   | 3-F,4-Cl                |
| IID-20 | CHF <sub>2</sub> | H   | 3-Cl,4-CH <sub>3</sub>  |

При ще одній формі виконання сумішей відповідно до винаходу біфеніламіди відповідають формулі IIB:

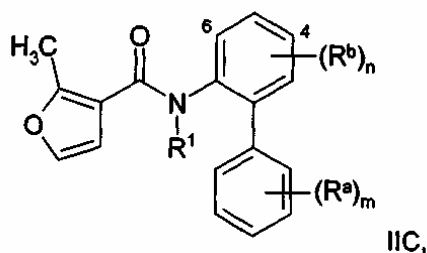


у якій змінні визначені як для формули II.

| №      | R                | R' | (R <sup>a</sup> ) <sub>m</sub>        |
|--------|------------------|----|---------------------------------------|
| IID-21 | CHF <sub>2</sub> | H  | 2-F,4-Cl                              |
| IID-22 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3-F,5-Cl                              |
| IID-23 | CHF <sub>2</sub> | H  | 4-Br                                  |
| IID-24 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3-CH <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-25 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3,5-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-26 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3,5-F <sub>2</sub>                    |
| IID-27 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3-CF <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-28 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3,4-F <sub>2</sub>                    |
| IID-29 | CHF <sub>2</sub> | H  | 4-Cl                                  |
| IID-30 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3-F,4-Br                              |
| IID-31 | CHF <sub>2</sub> | H  | 3-F,4-CF <sub>3</sub>                 |
| IID-32 | CHF <sub>2</sub> | H  | 4-F                                   |
| IID-33 | CHF <sub>2</sub> | H  | 4-CN                                  |
| IID-34 | CHF <sub>2</sub> | H  | -                                     |
| IID-35 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-Cl,4-F                              |
| IID-36 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3,4-CH=CHCH=CH                        |
| IID-37 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3,4-F <sub>2</sub>                    |
| IID-38 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3,5-F <sub>2</sub>                    |
| IID-39 | CF <sub>3</sub>  | H  | 2,4-F <sub>2</sub>                    |
| IID-40 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-F,4-Cl                              |
| IID-41 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3,4-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-42 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-CF <sub>3</sub> ,4-F                |
| IID-43 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-CH <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-44 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-CF <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-45 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-CF <sub>3</sub> ,4-CH <sub>3</sub>  |
| IID-46 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-CF <sub>3</sub> ,4-OCF <sub>3</sub> |
| IID-47 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3,5-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-48 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-F,4-OCF <sub>3</sub>                |
| IID-49 | CF <sub>3</sub>  | H  | 2-CH <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-50 | CF <sub>3</sub>  | H  | 2,4-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-51 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-Cl,4-CH <sub>3</sub>                |
| IID-52 | CF <sub>3</sub>  | H  | 2-F,4-Cl                              |
| IID-53 | CF <sub>3</sub>  | H  | 3-F,5-Cl                              |
| IID-54 | CF <sub>3</sub>  | H  | 2-F,4-Br                              |



При ще одній формі виконання сумішей відповідно до винаходу біфеніламідів відповідають формулі IIC:



у якій змінні визначені як для формули II.

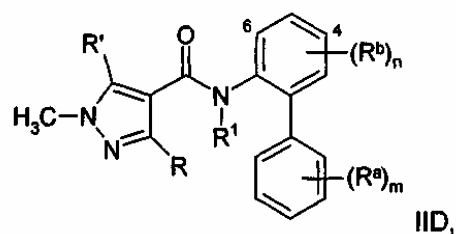
Кращі замісники сполук IIC відповідають замісникам сполук IIB, причому R<sup>1</sup> означає переважно водень, метил, ацетил або 2-метилфуран-3-іл-карбоніл, зокрема водень.

Зокрема, кращі наступні сполуки IIC (R<sup>1</sup>=H; n=0):

| №      | (R <sup>a</sup> ) <sub>m</sub>       |
|--------|--------------------------------------|
| IID-1  | 2-F,4-Cl                             |
| IID-2  | 4-Br                                 |
| IID-3  | 4-CF <sub>3</sub>                    |
| IID-4  | 3-Cl                                 |
| IID-5  | 4-OCF <sub>3</sub>                   |
| IID-6  | 4-SCH <sub>3</sub>                   |
| IID-7  | 4-F                                  |
| IID-8  | 3,4-F <sub>2</sub>                   |
| IID-9  | 3-F,4-Cl                             |
| IID-10 | 3-Cl,4-F                             |
| IID-11 | 3-F,4-OCF <sub>3</sub>               |
| IID-12 | 3-CF <sub>3</sub> ,4-Cl              |
| IID-13 | 3-CF <sub>3</sub> ,4-CH <sub>3</sub> |

| №      | (R <sup>a</sup> ) <sub>m</sub>        |
|--------|---------------------------------------|
| IID-14 | 3-CF <sub>3</sub> ,4-OCF <sub>3</sub> |
| IID-15 | 3,4-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-16 | 3,5-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-17 | 3-CF <sub>3</sub> ,4-F                |
| IID-18 | 3-CH <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-19 | 2,4-Cl <sub>2</sub>                   |
| IID-20 | 2-CH <sub>3</sub> ,4-Cl               |
| IID-21 | 4-Cl                                  |
| IID-22 | 4-CN                                  |
| IID-23 | 3-F,4-CF <sub>3</sub>                 |
| IID-24 | 3,5-F <sub>2</sub>                    |
| IID-25 | 3-CH <sub>3</sub> ,4-F                |
| IID-26 | 3-F,4-CH <sub>3</sub>                 |
| IID-27 | 3-Cl,4-CH <sub>3</sub>                |
| IID-28 | 2-F,4-CH <sub>3</sub>                 |
| IID-29 | 3-Cl,4-CF <sub>3</sub>                |

При ще одній формі виконання сумішей відповідно до винаходу біфеніламідів відповідають формулі IID:



у якій змінні визначені як для формули II та R' відповідає групі R.

Кращі сполуки IID, у яких R означає галоген, зокрема, фтор, метил або галогенметил, такий, як трифторметил.

Поряд із цим кращі сполуки IID, у яких R' бажано означає водень або метил, зокрема водень.

Кращі значення у формулах IID для (R<sup>a</sup>)<sub>m</sub> та (R<sup>b</sup>)<sub>n</sub> відповідають значенням у формулі MB.

Зокрема, кращі наступні сполуки IID (R<sup>1</sup>=H; n=0):

| №     | R               | R' | (R <sup>a</sup> ) <sub>m</sub> |
|-------|-----------------|----|--------------------------------|
| IID-1 | CF <sub>3</sub> | H  | 4-Cl                           |
| IID-2 | CF <sub>3</sub> | H  | 4-F                            |
| IID-3 | CH <sub>3</sub> | H  | 4-Cl                           |
| IID-4 | CH <sub>3</sub> | H  | 4-F                            |
| IID-5 | CF <sub>3</sub> | F  | 4-Cl                           |
| IID-6 | CF <sub>3</sub> | F  | 4-F                            |
| IID-7 | CH <sub>3</sub> | F  | 4-Cl                           |
| IID-8 | CH <sub>3</sub> | F  | 4-F                            |

Бажано при виготовленні сумішей застосовують чисті діючі речовини формули I та II, до яких в разі потреби можна домішувати інші діючі речовини проти патогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди, або гербіцидні або рістрегулюючі діючі речовини або добрива.

Як інші діючі речовини у вищезгаданому смислі придатні, зокрема, діючі речовини, вибрані із групи, яка включає:

- ацилаланіни, такі, як беналаксил, металаксил, офураце або оксадиксил,
- похідні аміну, такі, як альдиморф, додин, додеморф, фенпропіморф, фенпропідин, гуазатин, іміноктадин, спіроксамін або тридеморф,
- анілінопіримідини, такі, як піримітаніл, мепаніприм або ципродиніл,
- антибіотики, такі, як циклогексід, гризеофульвін, казугаміцин, натаміцин, поліоксин або стрептоміцин,
- азоли, такі, як бітертанол, бромоназол, ципроконазол, дифеноконазол, динітроконазол, епоксиконазол, енілконазол, фенбуконазол, флуоквіконазол, флузілазол, флутриафол, гексаконазол, імазаліл, іпконазол, метконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, прохлорац, протіконазол, симеконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадимефон, триадименол, трифлумізол або трітіконазол,
- дикарбоксиміди, такі, як іпродіон, міклозолін, процімідон або вінклозолін,
- дитіокарбамати, такі, як фербам, набам, манеб, манкозеб, метам, метирам, пропінеб, полікарбамат, тирам, зирам або занеб,
- гетероциклічні сполуки, такі, як анілазин, беноміл, боскалід, карбендазим, карбоксин, оксикарбоксин, ціазофамід, дазомет, дитіанон, фамоксадон, фенамідон, фенаримол, фуберидазол, флутоланіл, фураметпір, ізопротіолан, мепроніл, нуаримол, пробеназол, піроквіллон, квіноксифен, сільтіофам, тіабендазол, тифлузамід, тіофанат-метил, тіадиніл, трициклазол або трифорин,
- мідьвмісні фунгіциди, такі, як бордоська рідина, оксихлорид міді, гідроксид міді, оксид міді, (основний) сульфат міді або оксихлор-сульфат міді,
- похідні нітрофенілу, такі як бінапакрил, динокап, динобутон або нітрофтал-ізопропіл,
- фенілпіроли, такі, як фенпиклоніл або флудіоксоніл,
- сірка,
- інші фунгіциди, такі, як ацибензолар-Б-метил, бентіавалікарб, карпропамід, хлороталоніл, цифлуфенамід, цимоксаніл, дикломезин, диклоцимет, діетофенкарб, едифенфос, етабоксам, фенгексамід, фентин-ацетат, феноксаніл, феримзон, флуазинам, фосетил, фосетил-алюміній, фосфориста кислота, іпровалікарб, гексахлорбензол, мандипропамімід, метрафенон, метилізотіоціанат, пенцикурон, пропамокарб, фталід, толклофос-метил, квінтоцен або зоксамід,

• стробілурини, такі, як азоксистробін, димоксистробін, енестроурин, флуоксастробін, крезоксим-метил, метоміностробін, оризастробін, пікоксистробін, піраклостробін або трифлуксистробін,

• похідні сульфенової кислоти, такі, як каптафол, каптан, дихлофлуанід, фолпет або толіфлуанід,

• аміді коричневої кислоти та аналоги, такі, як диметоморф, флуметовер або флуморф.

При одній формі виконання сумішей відповідно до винаходу до сполук I та II домішують ще один фунгіцид III або два фунгіциди III та IV.

Суміші, які містять сполуки I та II з компонентом III є кращими. Особливо кращими є суміші, які містять сполуки I та II як активні компоненти.

Сполука I та сполука II застосовуються звичайно у масовому співвідношенні від 100:1 до 1:100, краще від 20:1 до 1:20, зокрема від 10:1 до 1:10.

Компоненти III та IV домішуються до сполуки I за бажанням у співвідношенні 20:1 до 1:20.

Норми витрати сумішей відповідно до винаходу становлять залежно від вигляду сполуки та бажаного ефекту від 5г/га до 1000г/га, краще від 50 до 900г/га, зокрема від 50 до 750г/га.

Норми витрати сумішей сполуки I становлять відповідно, як правило, від 1 до 1000г/га, краще від 10 до 900г/га, зокрема від 20 до 750г/га.

Норми витрати сполуки I становлять відповідно, як правило, від 1 до 1000г/га, краще від 10 до 900г/га, зокрема від 40 до 500г/га.

При обробці посівного матеріалу, загалом, норми витрати становлять від 1 до 1000г/100кг посівного матеріалу, краще від 1 до 750г/100кг, зокрема від 5 до 500г/100кг.

Обробку з метою боротьби з патогенними грибами здійснюють за допомогою роздільного або спільного застосування сполуки I та сполуки II або сумішей зі сполук I та II обприскуванням або опудрюванням насінного матеріалу, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин, або перед або після того, як рослини зійшли.

Суміші відповідно до винаходу, відповідно сполуки I та II можуть переводитися у звичайні препаративні форми, наприклад, розчини, емульсії, суспензії, порошки, тонкі порошки, пасти та грануляти. Форма застосування залежить від мети застосування. Вона в кожному разі повинна забезпечувати тонкий та рівномірний розподіл сполуки відповідно до винаходу.

Композиції відповідно до винаходу можна приготувати відомим чином, наприклад, розведенням діючої речовини розчинниками і/або наповнювачами, за бажанням із застосуванням емульгаторів та 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), гліколи, диметиллові амідні кислот жирного ряду, кислоти жирного ряду та складні ефіри кислот жирного ряду. В принципі можуть застосовуватися також і суміші розчинників;

- наповнювачі, такі, як природні гірські породи (наприклад, каоліни, глинозем, тальк, крейда) і синтетичні гірські породи (наприклад, високодисперсна кремнієва кислота, силікати); емульгатори, такі, як неіоногенні та аніонні емульгатори (наприклад, прості ефіри поліоксіетиленових спиртів жирного ряду, алкілсульфонати та арилсульфонати) та диспергатори, такі, як лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, алкіларилсульфонати, алкілсульфонати, 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 нафталінсульфокислоти з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктилфенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір, трибутилфенілполігліколевий ефір, тристерилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, конденсати спирту та спирту жирного ряду/етиленоксиду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Для одержання розчинів, емульсій, паст або масляних дисперсій, які розприскуються безпосередньо, 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 за допомогою змішання або спільного розмелу діючих речовин із твердим носієм.

Гранулят, наприклад покритий, просочений або гомогенний, одержують звичайно за допомогою сполучення діючих речовин із 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 95мас.%, краще від 0,1 до 90мас.% діючої речовини. Діючі речовини застосовують при цьому з чистотою від 90% до 100%, краще від 95% до 100% (за спектром ЯМР).

Приклади композицій:

1. Продукти для розведення у воді

А) Водорозчинні концентрати (SL)

10 мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у воді або у водорозчинному розчиннику. Альтернативно додають змочувальний агент або інші допоміжні агенти. При розведенні у воді діюча речовина розчиняється.

В) Здатні до диспергування концентрати (DC)

20мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у циклогексаноні при додаванні диспергатора, наприклад, полівінілпіролідону. При розведенні у воді одержують дисперсію.

С) Здатні до емульгування концентрати (EC)

15мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецилбензолсульфонату та етоксилату рицинової олії (по 5% кожного). При розведенні у воді утворюється емульсія.

Д) Емульсії (EW, EO)

40мас. частин сполуки 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.

Е) Суспензії (SC, OD)

20мас. частин сполуки 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.

Г) Гранулят, який диспергується у воді, та розчинний у воді гранулят (WG, SG)

50мас. частин сполуки відповідно до винаходу тонко подрібнюють при додаванні диспергатора та змочувального агента та за допомогою технічних пристроїв (наприклад, екструзійного пристрою, розпилювальної башти, псевдозрідженого шару) одержують гранулят, що диспергується у воді або розчиняється у воді. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин діючої речовини.

Г) Порошок, що диспергується у воді, та розчинний у воді порошок (WP, SP)

75мас. частин сполуки 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

Н) Порошки (DP)

5мас. частин сполуки відповідно до винаходу тонко подрібнюють і ретельно перемішують з 95% тонкого каоліну. У такий спосіб одержують засіб для розпилення.

І) Грануляти (GR, FG, GG, MG)

0,5мас. частин сполуки 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 псевдозрідженому шарі. Одержують гранулят для безпосереднього застосування.

Ј) ULV - розчини (UL)

10мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють в органічному розчиннику, наприклад, ксилолі. 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 застосування залежать від мети застосування, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл діючих речовин 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 95мас.% діючої речовини або навіть діючої речовини без домішок.

До діючих речовин можна домішувати масла різних типів, змочувальні агенти, домішки, гербіциди, фунгіциди, інші пестициди, бактерициди у разі потреби безпосередньо перед

застосуванням (суміш у баку). 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 або приміщення, що підлягають захисту від них, обробляють фунгіцидною активною кількістю суміші, відповідно, сполуками I та II при роздільному застосуванні. Застосування може здійснюватися перед або після ураження патогенними грибами.

Фунгіцидну дію сполуки або суміші можна показати за допомогою наступних експериментів:

Діючі речовини підготують окремо або спільно як основний розчин з 0,25мас.% діючої речовини в ацетоні або диметилсульфоксиді. До цього розчину додають 1мас.% емульгатора Uniperol® EL (змочувальний агент з емульгувальною та диспергуючою дією на базі етоксированих алкілфенолів) і розбавляють водою у співвідношенні розчинник-емульгатор 99/1 до 10мл, потім доповнюють до 100мл водою. Діючі речовини або суміші розбавляють, відповідно, змішують з водою згідно з зазначеною концентрацією.

Приклад застосування - Ефективність проти сітчастої плямистості ячменю, що викликаний *Pyrenophora teres* при 1-денному захисному застосуванні

Листя вирощених у горщиках паростків ячменю сорту "Наппа" обприскують до утворення крапель водною суспензією з нижченаведеною концентрації діючої речовини. Через 24 години після підсихання наприкладного шару рослини інюкують водною суспензією спор *Pyrenophora* [syn. *Drechslera*] *teres*, збудника сітчастої плямистості ячменю, потім рослини ставлять у теплицю при температурі між 20 та 24°C та відносній вологості повітря від 95 до 100. Через 6 днів візуально визначають ступінь розвитку хвороби у % від загальної поверхні листя.

Оцінку проводять за допомогою визначення уражених поверхонь листя у відсотках. Ці відсоткові значення перераховують в ефективність:

Ефективність (W) розраховують за формулою Абота:

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

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

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

При ефективності, яка дорівнює 0, ураження оброблених рослин

відповідає ефективності необроблених контрольних рослин; при ефективності, яка дорівнює 100, оброблені рослини не мають ураження.

Очікувану ефективність сумішей діючих речовин визначають за формулою Колбі [див. публікацію Colby R.S. (Calculation synergetic and antagonistic responses of herbicide Combinations, Weeds 15, 20-22 (1967))] і порівнюють із 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.

З результатів експериментів випливає, що суміші відповідно до винаходу через сильний синергізм проявляють більш високу ефективність, ніж можна було очікувати з попереднього розрахунку за формулою Колбі.

Таблиця А - Окремі діючі речовини

| Приклад | Діюча речовина/<br>співвідношення<br>компонентів суміші | Концентрація діючої<br>речовини в розчині<br>для обприскування<br>[млн.ч.] | Ефективність в %<br>відносно<br>необробленого<br>контролю |
|---------|---|--|---|
| 1       | Контроль<br>(необроблений)                              | -  | (88 % ураження)   |
| 2       | I   | 5  | 72  |
| 3       | ІІВ-35  | 20<br>5<br>1,25  | 55<br>0<br>0  |
| 4       | ІІВ-37  | 20<br>5<br>1,25  | 20<br>0<br>0  |
| 5       | ІІВ-41  | 20<br>5<br>1,25  | 20<br>0<br>0  |

Таблиця В - Суміші відповідно до винаходу

| Приклад | Суміш діючих речовин<br>Концентрація<br>Співвідношення<br>компонентів суміші | Встановлена<br>ефективність | Розрахована<br>ефективність*) |
|---------|--|-----------------------------|-------------------------------|
| 6       | I + ІІВ-35<br>5 + 1,25 млн.ч.<br>4:1   | 92                          | 72                            |
| 7       | I + ІІВ-35<br>5 + 5 млн.ч.<br>1:1  | 94                          | 72                            |
| 8       | I + ІІВ-35<br>5 + 20 млн.ч.<br>1:4   | 100                         | 87                            |
| 9       | I + ІІВ-37<br>5 + 1,25 млн.ч.<br>4:1   | 92                          | 72                            |
| 10      | I + ІІВ-37<br>5 + 5 млн.ч.<br>1:1  | 92                          | 72                            |
| 11      | I + ІІВ-37<br>5 + 20 млн.ч.<br>1:4   | 97                          | 77                            |
| 12      | I + ІІВ-41<br>5 + 1,25 млн.ч.<br>4:1   | 92                          | 72                            |
| 13      | I + ІІВ-41<br>5 + 5 млн.ч.<br>1:1  | 97                          | 72                            |
| 14      | I + ІІВ-41<br>5 + 20 млн.ч.<br>1:4   | 100                         | 77                            |

\*) розрахована за формулою Колбі ефективність