

Об'єктом даного винаходу є нові фунгіцидні композиції, які включають принаймні одну похідну піридилметилбензаміду та пропамокарб або одну з їхніх солей, композиції, зокрема призначені для захисту сільськогосподарських культур. Винахід також стосується способу захисту культур від грибкових хвороб шляхом застосування цих композицій.

З EP-A-1,056,723, зокрема, відомі композиції фунгіцидної дії піридилметилбензамідного типу, які дозволяють попередити ріст та розвиток фітопатогенних грибків, що вражають або здатні вражати сільськогосподарські культури.

З іншого боку, пропамокарб є фунгіцидно активною речовиною, широко відомою та продаваною, зокрема, під назвою Prévicur®. Пропамокарб у формі солі із соляною кислотою, наприклад, розглянуто в патентах DE 1567169 та DE 1643040, а також у ["The Pesticide Manual", a World Compendium, 11 вид., C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council, стор.1015-17, № 599].

Втім, завжди бажано поліпшувати засоби, використовувані в сільському господарстві для боротьби проти грибкових хвороб культур і, зокрема, проти мільдю.

Також завжди є бажаним зменшення доз хімічних засобів, поширюваних у навколишньому середовищі для боротьби проти грибкових уражень культур, зокрема шляхом зменшення доз застосування цих засобів.

Нарешті, завжди є бажаним збільшення кількості протигрибкових засобів, що є у розпорядженні сільгосппрацівників, для того, щоб серед них можна було вибрати найкраще адаптовані для вирішення конкретної проблеми.

Отже, метою даного винаходу є одержання нової фунгіцидної композиції, корисної для вирішення вищезгаданих проблем.

Іншою метою винаходу є запропонувати нову фунгіцидну композицію, корисну в попереджувальній та лікувальній щодо грибкових хвороб обробці, наприклад, пасльонових, зернових та винограду.

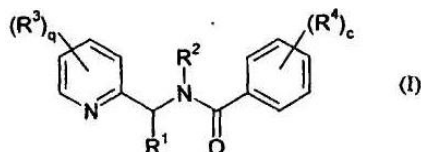
Ще однією метою винаходу є запропонувати нову фунгіцидну композицію з поліпшеною ефективністю проти мільдю та/або оїдіуму, іржі, ботритіозу зернових, пасльонових та винограду.

Наступною метою винаходу є запропонувати нову фунгіцидну композицію з поліпшеною ефективністю проти мільдю та/або оїдіуму, та/або ботритіозу винограду.

На даний час виявлено, що ці завдання можуть бути досягнуті повністю або частково завдяки фунгіцидним композиціям згідно з даним винаходом.

Об'єктом цього винаходу, таким чином, по-перше, є фунгіцидні композиції, що включають:

а) принаймні одну похідну піридилметилбензаміду формули (I):



в якій:

- R¹ вибирають з-поміж атому водню, за необхідністю заміщеного алкільного радикала, та за необхідністю заміщеного ацильного радикала,

- R² вибирають з-поміж атому водню та за необхідністю заміщеного алкільного радикала,

- R³ і R⁴, однакові або різні, незалежно вибирають з-поміж атому галогену, гідрокси радикала, ціано радикала, нітро радикала, -SF₅ радикала, триалкілсилільного радикала, за необхідністю заміщеного аміно радикала, ацильного радикала, та групи E, OE або SE, де E вибирають з-поміж алкільного, алкенільного, алкінільного, циклоалкільного, циклоалкенільного, арильного та гетероциклільного радикалів, кожен з яких може бути за необхідністю заміщений,

- с означає 0, 1, 2, 3 або 4,

- q означає 0, 1, 2, 3 або 4,

а також її можливі оптичні та/або геометричні ізомери, таутмери та кислотно- або основно-адитивні солі, прийнятні в сільськогосподарській галузі,

та

b) принаймні одну сполуку (II), якою є пропамокарб.

У визначеннях вищезгаданих сполук формули (I) різноманітні радикали та використані хімічні терміни мають, якщо не вказано інше, такі значення:

- "алкіл" або "алкіл-" означає вуглеводневий лінійний або розгалужений насичений радикал з 1-6 атомами вуглецю,

- "алкеніл" означає вуглеводневий лінійний або розгалужений радикал із 1-6 атомами вуглецю та ненасиченістю в формі подвійного зв'язку,

- "алкініл" означає вуглеводневий лінійний або розгалужений радикал з 1-6 атомами вуглецю та ненасиченістю в формі потрійного зв'язку,

- "алкокси" означає алкіл-окси радикал,

- "ацил" означає формільний або алкоксикарбонільний радикал,

- "циклоалкіл" означає вуглеводневий циклічний насичений радикал з 3-8 атомами вуглецю,

- "арил" означає фенільний або нафтильний радикал,

- "гетероцикліл" означає циклічний, ненасичений або повністю чи частково насичений радикал з 3-8 атомами, вибраними з-поміж вуглецю, азоту, сірки та кисню, наприклад, не виключним чином, піридил, піридиніл, хіноліл, фурін, тієніл, піроліл, оксазолініл,

- вираз "за необхідністю заміщений" означає, що таким чином кваліфіковані радикали можуть заміщуватися одним або більшою кількістю радикалів, вибраних з-поміж хлору, бром, фтору, йоду, алкілу, алкокси, гідрокси, нітро, аміно; ціано та ацилу.

Сполуки формули (I), наприклад, описані в EP-A-1056723, і серед них найбільш бажані сполуки, що мають одну з наступних характеристик, взятих окремо або в поєднанні:

- R^1 і R^2 , однакові або різні, незалежно вибирають з-поміж атому водню та за необхідністю заміщеного алкільного радикала,

- R^3 і R^4 , однакові або різні, незалежно вибирають з-поміж атому галогену, гідрокси радикала, нітро радикала, за необхідністю заміщеного аміно радикала, ацильного радикала та групи E, OE або SE, де E вибирають з-поміж алкільного, циклоалкільного, фенільного та гетероциклільного радикала, кожен з яких може бути за необхідністю заміщений,

- c означає 0, 1, 2 або 3,

- q означає 0, 1, 2 або 3,

а також їхні можливі оптичні та/або геометричні ізомери, таутомери та кислотно- або основно-адитивні солі, прийнятні в сільськогосподарській галузі. Серед сполук формули (I) найбільш придатні ще такі, що мають наступні характеристики, взяті окремо або в поєднанні:

- R^1 і R^2 , однакові або різні, незалежно вибирають з-поміж атому водню та метильного або етильного радикала,

- R^3 і R^4 , однакові або різні, незалежно вибирають з-поміж атому галогену, нітро радикала, за необхідністю заміщеного аміно радикала та алкільного, циклоалкільного, фенільного або гетероциклільного радикала, кожен з яких може бути за необхідністю заміщеним,

- c означає 1 або 2,

- q означає 1 або 2,

а також їхні можливі оптичні та/або геометричні ізомери, таутомери та кислотно- або основно-адитивні солі, прийнятні в сільськогосподарській галузі.

Конкретніше, сполуки формули (I) мають наступні характеристики:

- кожен з R^1 і R^2 , однакових або різних, означає атом водню,

- R^3 і R^4 , однакові або різні, незалежно вибирають з-поміж атому галогену, нітро радикала, алкільного та трифторметильного радикала,

- c та q незалежно одне від одного означають 2,

а також їхні можливі таутомери та кислотно- або основно-адитивні солі, прийнятні в сільськогосподарській галузі.

Як приклад, в межах даного винаходу перевагу надають наступним сполукам формули (I):

- Сполука (Ia): 2,6-дихлор-N-([3-хлор-5-(трифторметил)-2-піридиніл]метил)бензамід,

- Сполука (Ib): N-([3-хлор-5-(трифторметил)-2-піридиніл]метил)-2-фтор-6-нітробензамід;

- Сполука (Ic): N-([3-хлор-5-(трифторметил)-2-піридиніл]метил)-2-метил-6-нітробензамід;

а також їхні можливі таутомери та кислотно- або основно-адитивні солі, прийнятні в сільськогосподарській галузі.

Вищезгаданою сполукою (II) є пропамокарб, тобто 3-(диметиламіно)пропілкарбамат пропілу, розглянутий, наприклад, в ["The pesticide Manual", 11 вид., C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council, стор.1015-1017, №599]. У найліпшому випадку пропамокарб, використовуваний у композиціях згідно з даним винаходом, буде представлений у формі хлоридату, тобто адитивної солі пропамокарбу з соляною кислотою, комерційно відомого під назвою Prévicur®.

Пропамокарб, корисний для композицій за даним винаходом, може також використовуватися в формі солі з фозетилом, як згадано в EP-A-1056755 або також WO-A-98/44801.

Найліпшим чином композиції згідно з даним винаходом містять сполуку (Ia) або сполуку (Ib), або сполуку (Ic) зі сполукою (II). Найкращі композиції за даним винаходом містять сполуку (Ia) зі сполукою (II).

Отже, даний винахід стосується фунгіцидних композицій, що містять принаймні одну похідну піридилметилбензаміду формули (I), як-от раніше згадана, та принаймні одну сполуку (II), як-от раніше згадана, причому співвідношення сполуки (I) та сполуки (II) становить між 1/500 та 1/1, бажано між 1/200 та 1/5, краще також між 1/150 та 1/10.

Співвідношення сполука (I)/сполука (II) подане як вагове співвідношення цих двох сполук. Це саме стосується всіх співвідношень двох хімічних сполук, надалі згадуваних в даному тексті, якщо тільки не підкреслено інше.

Зрозуміло, що вказані фунгіцидні композиції можуть містити одну сполуку (I) або більше, та/або одну сполуку (II) або більше, а також одну або більше інших фунгіцидних, гербіцидних, інсектицидних сполук, та/або регуляторів росту рослин, згідно із признаним застосуванням.

Таким чином, фунгіцидні композиції за даним винаходом можуть рівною мірою включати, наприклад, одну або більше інших фунгіцидно активних речовин, вибраних з-поміж ацибензолар-S-метилу, азоксистробіну, беналаксилу, беномілу, бластицидину-S, бромукназолу, каптафолу, каптану, карбендазиму, карбоксину, карпропаміду, хлорталонілу, фунгіцидних композицій на основі міді, похідних міді, як-от гідроксид міді та оксихлорид міді, ціазофаміду, цимоксанілу, ципроконазолу, ципродинілу, дихлорану, диклоцимету, діетофенкарбу, дифеноконазолу, дифлуметориму, диметоморфу, диніконазолу, дискостробіну, додеморфу, додину, едифенфосу, епоксиконазолу, етабоксами, етиримолу, фамоксадону, фенамідону, фенаримолу, фенбуконазолу, фенгексаміду, фенпіклонілу, фенпропідину, фенпропіморфу, феримзону, флуазинаму, флудіоксонілу, флуметоверу, флукінконазолу, флузилазолу, флусульфаміду, флутоланілу, флутріафолу, фолпелу, фуралаксилу, фураметпіру, газатину, гексаконазолу, гімексазолу, імазалілу, іпробенфосу, іпродіону, ізопропілану, касугаміцину, крезоксим-метилу, манкозебу, манебу, мефеноксаму, мепаніпіриму, металаксилу та його енатріомерних форм, як-от металаксил-М, метконазолу, метирам-цинку, метоміностробіну, оксациксилу, пефуразоату, пенконазолу, пенцикурону, фосфорної кислоти та її похідних, як-от фозетил-A1, фталіду, пікоксистробіну, пробеназолу, прохлоразу, процимідону, пропіконазолу, піраклостробіну, піриметанілу, пірокінону, кіноксифену, силтіофаму, симеконазолу, спіроксаміну, тебуконазолу, тетраконазолу, тіабендазолу, тифлузаміду, тіофанату, наприклад тіофанат-метил, тираму, триадимефону, триадимену, трициклазолу, тридеморфу, трифлуксистробіну, тритиконазолу, похідних валінаміду, як-от, наприклад, іпровалікарб, вінклозоліну, зинебу та зоксаміду.

Іншим об'єктом винаходу є спосіб боротьби, з лікувальною або попереджувальною метою, з фітопатогенними грибами культур, який відрізняється тим, що на ґрунт, де вирощують або збираються вирощувати рослини, на листя та/або плоди рослин або на насіння рослин, наносять ефективну

(агрономічно ефективну) та нефітотоксичну кількість фунгіцидної композиції за винаходом.

Композиції згідно з винаходом корисні для боротьби проти грибкових хвороб багатьох культур, як-от, наприклад, зернові, овочеві, пасльонові, городні культури, виноград, фрукти взагалі, та, зокрема, проти мільдю, *fontes des semis*, септоріозів, *Pythium sp.* цих культур.

Композиції за винаходом можуть також застосовуватися для боротьби проти інших фітопатогенних хвороб культур, добре відомих фахівцям, що має у своєму розпорядженні сполуки формули (I) та сполуки (II).

Ці композиції поліпшують відомим чином сумісні та самостійні дії сполуки (I) та сполуки (II) щодо певного ряду грибків, особливо шкідливих для культур, зокрема для пасльонових (томати, картопля, ...), конкретніше щодо мільдю картоплі та мільдю томатів, характеризуючись одночасно відсутністю фітотоксичності щодо самих культур. З цього випливає, таким чином, розширення спектру активності та можливість зменшення відповідної дози кожної застосовуваної активної речовини, причому ця друга якість є особливо важливою з легко зрозумілих екологічних міркувань.

У композиціях за винаходом співвідношення сполука (I)/сполука (II) вигідним чином вибирають таким чином, щоб отримати синергійний ефект. Під синергійним розуміється ефект, розглянутий [Colby S.R., у статті "Підрахунок синергічних відповідей та антагоністів гербіцидних комбінацій" ("Calcul des reponses synergiques et antagonistes des combinaisons herbicides"), Weeds, (1967), 15, стор.20-22].

У цій статті використана формула:

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

в якій E означає досягнутий відсоток інгібування хвороби для поєднання двох фунгіцидів із визначеними дозами (наприклад, що відповідно дорівнюють x та y), X означає спостережений відсоток інгібування хвороби визначеною дозою сполуки (I) (що дорівнює x), Y означає спостережений відсоток інгібування хвороби визначеною дозою сполуки (II) (що дорівнює y). Коли відсоток інгібування, що спостерігається для сукупності сполук, більший, ніж E, спостерігається синергійний ефект.

Рівною мірою під синергійним ефектом розуміється такий, що визначений за методом [Тамма, "Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides", Netherlands Journal of Plant Pathology, 70(1964), стор.73-80].

Області співвідношення вищевказаних сполуки (I)/сполуки (II) жодним чином не є обмежувальними для даного винаходу, але радше мають вказівний характер, фахівець у даній галузі безсумнівно зможе здійснити додаткові дослідження для виявлення інших значень співвідношення доз цих двох сполук, для яких спостерігається синергійний ефект.

Отже, композиції за винаходом, що містять сполуку (I) та сполуку (II), дозволяють спостерігати надзвичайно важливі синергічні властивості.

Згідно з одним варіантом композицій за винаходом співвідношення сполука (I)/сполука (II) вигідним чином становить між 1/200 та 1/5, бажано між 1/140 та 1/10.

Винахід, отже, стосується способів обробки рослин проти фітопатогенних хвороб, які відрізняються тим, що включають застосування композиції, яка містить принаймні одну сполуку формули (I) та принаймні одну сполуку (II). Також можна застосовувати композицію, що містить дві активні речовини або, одночасно чи послідовно, для отримання сумісного ефекту, дві композиції, кожна з яких містить одну з активних речовин.

Ці композиції включають не тільки готові до нанесення на оброблювану культуру принаймні одним пристосованим пристроєм, як-от розпилювальний пристрій, але також комерційні концентровані композиції, які мають бути розведені перед нанесенням на культуру.

Даний винахід відноситься до способу боротьби проти великого різноманіття фітопатогенних хвороб сільськогосподарських культур, особливо проти септоріозів та мільдю. Боротьба проти цих хвороб може здійснюватися шляхом прямого нанесення на листя.

Даний винахід відноситься, таким чином, до способу боротьби, з лікувальною або попереджувальною метою, проти фітопатогенних хвороб культур, який включає обробку вказаної культури (наприклад, шляхом нанесення або введення) ефективною та нефітотоксичною кількістю комбінації, як-от згадана вище. Під обробкою культури мається на увазі нанесення або введення фунгіцидної композиції, як-от вказана вище, на наземні частини культури або на ґрунт, де вони вирощуються, та які інфіковані або можуть бути інфіковані фітопатогенною хворобою, як-от, наприклад, мільдю або септоріоз. Під обробкою культури розуміється також обробка продуктів репродукування культури, як-от, наприклад, насіння або бульби.

Композиції, що розглядаються надалі, переважно застосовуються для нанесення на зростаючі рослини або на місця, де вирощуватимуться культури, або на оболонки або пелікули насіння.

Щодо прийомів, придатних для застосування композицій за винаходом, можна згадати використання порошків, речовин, розпорошуваних на листя, гранул, аерозолів або зависі, або також мілко подрібнених або інкапсульованих композицій у формі суспензій; для обробки ґрунтів або коренів просочуванням - рідких препаратів, порошків, гранул, димів або зависі; для нанесення на насіння рослин - використання як засобів для плівко- або оболонкоутворення насіння, порошків або кашкоподібних препаратів.

Композиції за винаходом придатним чином наносяться на рослину та, зокрема, на листя, інфіковане фітопатогенними грибами. Інший спосіб застосування сполук або композицій за винаходом полягає в додаванні препарату, що містить активні речовини, до води для зрошування. Це зрошування може здійснюватися за допомогою поливальних пристроїв.

Придатні препарати для застосування композицій за винаходом включають прийнятні до використання в формі, наприклад, спреїв, порошків, гранул, аерозолів, зависі, емульсій тощо.

На практиці для боротьби проти фітопатогенних хвороб культур спосіб, наприклад, включає нанесення на рослину або ділянку, на якій їх вирощують, ефективною кількістю композиції за винаходом. Для такого способу активні речовини переважно наносяться на саме місце, де має здійснюватися боротьба з інфікуванням, в ефективній дозі, що становить близько 1-1000г активних речовин, у цілому, на гектар

оброблюваної ділянки. За ідеальних умов, згідно з природою знищеного фітопатогенного грибка, навіть зменшена доза може забезпечити адекватний захист. Навпаки, за поганих кліматичних умов, стійкості або інших факторів може виникати потреба у підвищенні дози активної речовини.

Ефективні дози до застосування використовуваних у винаході комбінацій можуть варіюватися у великих межах, зокрема згідно з природою знищуваних фітопатогенних грибків або зі ступенем ураженості, наприклад, рослин цими грибами.

Оптимальна доза зазвичай залежить від багатьох факторів, наприклад типу знищеного фітопатогенного грибка, типу або рівню розвитку інфікованої рослини, щільності рослинності, або також способу застосування. Найкраще, щоб ефективна доза активних речовин (I) та (II) становила близько 5-700г/га.

На практиці композиції за винаходом можуть використовуватися в чистому вигляді, але також можуть вигідним чином застосовуватися в препаратах, що містять одну або іншу з активних речовин або дві разом, у комбінації або поєднанні з одним або багатьма іншими сумісними складниками, що являють собою, наприклад, тверді або рідкі наповнювачі або розріджувачі, ад'юванти, поверхнево-активні речовини, або еквіваленти, придатні для бажаного застосування та прийнятні для застосування в сільському господарстві. Препарати можуть відноситися до будь-якого відомого в галузі типу та бути прийнятні для застосування до всіх типів рослин або культур. Ці препарати, що їх можна приготувати будь-яким відомим у галузі способом, також становлять частину винаходу.

Препарати також можуть включати інші типи інгредієнтів, як-от колоїдні протектори, адгезиви, загусники, тиксотропні засоби, засоби проникнення, масла, що полегшують розпилення, стабілізатори, консерванти (зокрема, засоби, що протидіють плісняві), ізолюючі речовини, або інші, а також інші відомі активні інгредієнти з пестицидними властивостями (зокрема, фунгіциди, інсектициди, акарициди, нематодциди) або з властивостями регулятора росту рослин. У більш загальному плані сполуки, використовувані в даному винаході, можуть комбінуватися з усіма твердими або рідкими добавками, відповідними до техніки звичайних препаратів.

Взагалі препарати за винаходом зазвичай містять близько 0,05-99% (за вагою) однієї або кількох композицій за винаходом, близько 1-95% одного або кількох твердих або рідких наповнювачів та за необхідністю близько 0,1-50% однієї або кількох інших сумісних сполук, як-от поверхнево-активні речовини або інші.

В даному випадку термін "наповнювач" означає органічний або неорганічний, природний або синтетичний складник, з яким комбінують активні складники для полегшення їхнього нанесення, наприклад, на рослини, насіння або ґрунт. Цей наповнювач, отже, є переважно інертним та має бути прийнятним (наприклад, прийнятним для агрономічних застосувань, зокрема для обробки рослин).

Наповнювач може бути твердим, наприклад, глини, природні або синтетичні силікати, кремнезем, смоли, воски, тверді добрива (наприклад, солі амонію), природні ґрунтові мінерали, як-от каоліни, глини, тальк, вапняк, кварц, атапульгіт, монтморилоніт, бентоніт або діатоміт, або синтетичні мінерали, як-от кремнезем, глинозем, або силікати, зокрема силікати алюмінію або магнію. Тверді наповнювачі, придатні для гранул, включають наступні: природну гірську породу, подрібнену або розтерту, як-от кальцит, мармур, пемза, сепіоліт, доломіт; синтетичні гранули неорганічного або органічного борошна; гранули органічного матеріалу, як-от тирса, шкірка кокосового горіха, кукурудзяні початки або оболонки або стебла тютюну; кізельгур, трикальційфосфат, порошок пробки, лампова сажа; розчинні у воді полімери, смоли, воски; або тверді добрива. Такі композиції можуть, на бажання, містити один або більше сумісних засобів, як-от змочувальні засоби, диспергатори, емульгатори або барвники, які, коли вони в твердому стані, можуть також слугувати розріджувачами.

Наповнювачі також можуть бути рідкими, наприклад: вода, спирти, зокрема бутанол або гліколь, а також їхні прості або складні ефіри, зокрема метилгліколяцетат; кетони, зокрема ацетон, циклогексанон, метилетилкетон, метилізобутилкетон або ізофорон; нафтові погони, як-от ароматичні або парафінові вуглеводні, зокрема ксилени або алкілнафталіни, мінеральні або рослинні олії; аліфатичні хлоровуглеводні, зокрема трихлоретан або метиленхлорид; ароматичні хлоровуглеводні, зокрема хлорбензоли; розчинники, розчинні у воді або сильно полярні, як-от диметилформамід, диметил сульфоксид, N,N-диметилацетамід, N-метилпіролідон; N-октилпіролідон, зріджений газ; або інші, що могли б застосовуватися окремо або в суміші.

Поверхнево-активною речовиною може бути емульгатор, диспергатор або змочувальний засіб іонного або неіонного типу або суміш цих поверхнево-активних речовин. З-поміж них використовують, наприклад, солі поліакрилових кислот, солі лігносульфонових кислот, солі фенолсульфонових або нафталінсульфонових кислот, поліконденсати етиленоксиду та жирних спиртів або жирних кислот або жирних складних ефірів або жирних амінів, заміщені феноли (зокрема, алкілфеноли або арилфеноли), солі складних ефірів сульфобурштинової кислоти, похідні таурину (зокрема, алкілтаурати), складні фосфорні ефіри спиртів або поліконденсати етиленоксиду та фенолів, складних ефірів жирних кислот із поліолами, або функціональні похідні сульфатів, сульфонатів або фосфатів вищезгаданих сполук. Наявність принаймні однієї поверхнево-активної речовини має велике значення, коли активні речовини та/або інертний наповнювач є тільки малорозчинними або не розчинними у воді та коли наповнювач вказаної застосовуваної композиції являє собою воду.

Препарати за винаходом можуть, крім того, містити інші добавки, як-от адгезиви або барвники. В препаратах можуть застосовуватися адгезиви, як-от карбоксиметилцелюлоза або синтетичні або природні полімери в формі порошків, гранул або матриць, як-от гуміарабік, латекс, полівінілпіролідон, полівініловий спирт або полівініловий ацетат, природні фосфоліпіди, як-от цефаліни або лецитини, або синтетичні фосфоліпіди. Можливе використання барвників, як-от неорганічні пігменти, як-от, наприклад: оксиди заліза, оксиди титану або берлінська лазур; органічні барвники, як-от на кшталт алізаринових, азосполук або металевих фталоціанінових; або оліго-елементи, як-от: солі заліза, марганцю, бору, міді, кобальту, молібдену або цинку.

Препарати, що містять композиції за винаходом, застосовувані для боротьби проти фітопатогенних грибків сільськогосподарських культур, можуть також містити стабілізатори, інші фунгіцидні засоби,

інсектициди, акарициди, нематодици, антигельмінти або протикокцидіози, бактерициди, аттрактанти або відлякувальні засоби, або феромони для артроподів або хребцевих, дезодоранти, ароматизатори або барвники.

Вони можуть вибиратися з метою поліпшення потужності, стійкості, безпечності, спектру дії на фітопатогенні грибки культур або щоб зробити композицію придатною до виконання інших функцій, корисних для оброблюваних поверхонь.

Для їхнього застосування в сільському господарстві композиціям за винаходом можуть, таким чином, надаватися різноманітні тверді або рідкі форми.

Як тверді препарати, можна вказати порошки для обпилення (зі вмістом активних речовин, який може сягати 100%) та гранул, зокрема одержаних екструзією, атомізуванням, ущільненням, просочуванням гранульованого носія, гранулюванням з порошку (зі вмістом активних речовин в гранулах 0,5-80% для цього останнього випадку).

Фунгіцидні композиції за винаходом можуть також застосовуватися в формі порошків для обпилення; можна також використовувати препарати, що містять 50г активних речовин та 950г тальку; можна також використовувати препарати, що містять 20г активних речовин, 10г мілко подрібненого кремнезему та 970г тальку; змішують та подрібнюють ці складники й застосовують суміш шляхом обпилення.

Як рідкі препарати або такі, що призначені для вміщення рідких композицій під час нанесення, можна згадати розчини, зокрема розчинні у воді концентрати, концентрати, що можуть емульгуватися, емульсії, концентровані суспензії, змочувані порошки (або розпилювані порошок).

Концентровані суспензії, що їх наносять розпиленням, готують таким чином, щоб одержати стійкий рідкий продукт, який не осаджується та містить добрий біозапас активних речовин. Ці суспензії зазвичай містять 5-75% активних речовин, бажано 10-25%, 0,5-75% поверхнево-активних речовин, бажано 5-50%, 0-10% відповідних добавок, як-от загусники органічного або мінерального походження, протистіпінювачі, інгібітори корозії, адгезиви, консерванти, як, наприклад, Proxel GXL®, антифризи та, як носій, воду або органічну речовину, в якій активні речовини мало або не розчиняються; певні тверді органічні речовини або мінеральні солі можуть бути розчинені в носії для сприяння уникненню утворення осаду або як антифризи для води. В певному випадку та, зокрема, для препаратів, призначених для обробки насіння, можуть додаватися один або більше барвників.

Для нанесення на листя вибір поверхнево-активних речовин важливий для забезпечення доброго біозапасу активних речовин; отже, переважно використовують комбінацію однієї поверхнево-активної речовини гідрофільного характеру (HLB>10) та однієї поверхнево-активної речовини ліпофільного характеру (HLB<5). Такі комбінації поверхнево-активних речовин, наприклад, розглянуті в ще не опублікованій заявці на французький патент №0004015.

Як приклад, подано 3 можливі препарати типу концентрованої суспензії, пристосовані до різних культур:

Приклад КС 1 (г/кг):

Цей приклад найкраще пристосований до односім'ядольних культур (зернові, рис тощо)

активні речовини	150
поверхнево-активна речовина	
гідрофільного характеру (наприклад, Rhodasurf 860P)	300
поверхнево-активна речовина	
ліпофільного характеру (наприклад, Plurafac LF 700)	150
етоксилований тристирилфенолфосфат	50
протистіпінювач	5
пропіленгліколь	30
аерозил 200	20
атагель 50	40
вода (ск. потр. до 1кг)	255

Приклад КС 2 (г/кг)

Цей приклад найкраще пристосований до двосім'ядольних культур (виноград, фруктові дерева тощо)

активні речовини	150
поверхнево-активна речовина	
гідрофільного характеру (наприклад, Rhodasurf 860P)	150
етоксилований тристирилфенолфосфат	50
протистіпінювач	5
пропіленгліколь	30
аерозил 200	20
атагель 50	40
вода (ск. потр. до 1кг)	555

Приклад КС 3 (г/кг)

Цей приклад найбільше пристосований до обробки насіння

активні речовини	50
поверхнево-активна речовина	
гідрофільного характеру (наприклад, Rhodasurf 860P)	5
етоксилований тристирилфенолфосфат	15
протистіпінювач	1
пропіленгліколь	30
барвник	20
родопол G	1,5
проксел GXL	1,5

вода (ск. потр. до 1кг)

876

Для приготування цих препаратів переважно використовують наступний спосіб:

В необхідній кількості води за допомогою турбінної мішалки змішують відібрані поверхнево-активні речовини (поверхнево-активну речовину гідрофільного характеру + поверхнево-активну речовину ліпофільного характеру + етоксирований тристирилфенолфосфат); після гомогенізації змішують інші складники формули, крім активних речовин.

Згодом додають активні речовини та за необхідністю загусник мінерального походження (аерозил 200 та атагель 50) для одержання в'язкої консистенції. Одержану суміш потім подрібнюють за допомогою турбінної дробарки за великої швидкості, потім кульовим млином до одержання D50 порядку 1-3мкм та D90 порядку 3-8мкм.

У випадку, коли не використовується загусник мінерального походження, потім додають загусник природного походження (Rhodopol G) та змішують до одержання необхідної в'язкості.

Змочувані порошки (розпилювані порошки) зазвичай готують таким чином, щоб вони містили 20-95% активних речовин, та вони звичайно містять, окрім твердого носія, 0-30% змочувального засобу, 3-20% диспергатора та, коли це необхідно, 0,1-10% одного або багатьох стабілізаторів та/або інших добавок, як-от засоби проникнення, адгезиви або засоби, що запобігають грудкуванню, барвники тощо.

Для одержання розпилюваних порошків або змочуваних порошків ретельно змішують активні речовини у відповідних мішалках із додатковими речовинами та подрібнюють млинами або іншими придатними дробарками. Отримують розпилювані порошки, що мають добру змочуваність та здатність до утворення суспензій; можна перетворити їх на суспензії з водою будь-якої бажаної концентрації, та ці суспензії найвигіднішим чином застосовувати, зокрема, для нанесення, наприклад на листя рослин або на насіння.

Як приклад, подані різноманітні композиції змочуваних порошків (або розпилюваних порошків):

Приклад ЗП 1:

активні речовини	50%
етоксирований жирний спирт (змочувальний засіб)	2,5%
етоксирований фенілетилфенол (диспергатор)	5%
крейда (інертний носій)	42,5%

Приклад ЗП 2:

активні речовини	10%
синтетичний оксиспирт розгалуженого типу, етоксирований по C13 8-10 етиленоксидами (змочувальний агент)	0,75%
нейтральний лігносульфонат кальцію (диспергатор)	12%
карбонат кальцію (інертний наповнювач)	ск. потр. до 100%

Приклад ЗП 3:

Цей змочуваний порошок містить ті самі інгредієнти, що й у попередньому прикладі, в таких пропорціях:

активні речовини	75%
змочувальний агент	1,50%
диспергатор	8%
карбонат кальцію (інертний наповнювач)	ск. потр. до 100%

Приклад ЗП 4:

активні речовини	90%
етоксирований жирний спирт (змочувальний агент)	4%
етоксирований фенілетилфенол (диспергатор)	6%

Приклад ЗП 5:

активні речовини	50%
суміш аніонних та неіонних поверхнево- активних речовин (змочувальний агент)	2,5%
лігносульфонат натрію (диспергатор)	5%
каолінова глина (інертний носій)	42,5%

Водні дисперсії та емульсії, наприклад композиції, одержувані шляхом розрідження за допомогою води змочуваного порошку за винаходом, загалом охоплюються даним винаходом. Емульсії можуть бути типу вода-в-маслі або масло-у-воді та вони можуть мати згущену консистенцію, як-от "майонез".

Фунгіцидні композиції даного винаходу можуть бути представлені в формі диспергованих у воді гранул, що також охоплюються даним винаходом. Ці дисперговані гранули з явною щільністю переважно у межах близько 0,3-0,6 мають розмір частинок, що в основному складає близько 150-2000 і, краще, 300-1500 мікронів.

Вміст активних речовин у цих гранулах переважно складає близько 1-90% і, краще, 25-90%. Решта гранули складається в основному з твердого наповнювача та за необхідністю з поверхнево-активних ад'ювантів, що надають гранулам здатності диспергуватись у воді. Ці гранули переважно можуть бути двох різновидів, залежно від того, чи розчинний у воді наповнювач, що міститься в них. Коли даний наповнювач водорозчинний, він може бути мінеральним або, краще, органічним. Були одержані прекрасні результати з сечовиною. Якщо наповнювач нерозчинний, він являє собою, переважно, речовину мінерального походження, як, наприклад, каолін або бентоніт. У цьому разі найвигіднішим чином наповнювач

застосовується разом із поверхнево-активними речовинами (з розрахунку 2-20% за вагою гранули), більше половини яких являє собою, наприклад, принаймні один диспергатор, головним чином аніонний, як-от лужний або лужноземельний полінафталінсульфонат, або лужний чи лужноземельний лігносульфонат, решту складають змочувачі неіонного або аніонного типу, як-от лужний або лужноземельний алкілнафталінсульфонат. Крім того, хоча це не є обов'язковим, можна додавати інші ад'юванти, як-от протиспіновачі.

Гранули можна одержувати шляхом змішування необхідних інгредієнтів, подальшої грануляції із застосуванням багатьох відомих способів (стирання, "киплячого" шару, атомізування, екструзії тощо). Завершують процес приготування зазвичай дробленням з подальшим просіюванням для одержання потрібних частинок з розмірами у вичислених межах. Можуть також застосовуватись гранули, одержані, як вказано вище, що їх потім просочують композицією, яка містить активні речовини.

Переважаю гранули одержують шляхом екструзії, як це описано в нижче наведених прикладах.

Приклад ДГ 1: Дисперговані гранули

У мішалці змішують 90% за вагою активних речовин та 10% сечовини у вигляді дрібних кульок. Потім зазначену суміш подрібнюють у стрижневі дробарці. Одержують порошок, що його зволожують за допомогою близько 8ваг.% води. Вологий порошок піддають екструзії в екструдері з перфорованим циліндром. Одержують гранули, що їх висушують, потім подрібнюють та просівають, відбираючи тільки фракції з розмірами гранул у межах 150-2000 мікронів.

Приклад ДГ 2: Дисперговані гранули

У мішалці змішують наступні складники:

активні речовини	75%
змочувальний засіб (алкілнафталінсульфонат натрію)	2%
диспергатор (полінафталінсульфонат натрію)	8%
не розчинний у воді інертний наповнювач (каолін)	15%

Цю суміш піддають грануляції в киплячому шарі, за наявності води, потім висушують, подрібнюють та просівають таким чином, щоб одержати гранули з розмірами у межах від 0,15 до 0,80мм.

Ці гранули можуть використовуватись самі по собі, у водному розчині або дисперсії так, щоб одержати потрібну концентрацію. Вони також можуть використовуватись для приготування композицій з іншими активними речовинами, особливо фунгіцидами, причому останні мають форму змочуваних порошоків або гранул, або водних суспензій.

Фунгіцидні композиції згідно з винаходом зазвичай містять 0,5-95% комбінації сполуки (I) та сполуки (II). Мова може йти про концентровану композицію, тобто комерційний продукт, що являє собою суміш сполук (I) та (II). Рівною мірою може йтися про розведену композицію, готову до нанесення на оброблювані культури. В останньому випадку розведення водою може здійснюватися або виходячи з комерційної концентрованої композиції, що містить сполуку (I) та сполуку (II) (ця суміш називається "готовою-до-використання" або ще "ready mix" ("готова суміш") англійською мовою), або за допомогою суміші, що готується безпосередньо перед застосуванням ("tank mix" ("суміш з резервуара") англійською мовою), двох комерційних концентрованих композицій, кожна з яких містить сполуку (I) та сполуку (II).

Нарешті, об'єктом даного винаходу є спосіб боротьби, з лікувальною або попереджувальною метою, проти фітопатогенних грибків сільськогосподарських культур, який відрізняється тим, що на оброблювані рослини наносять ефективну та не фітотоксичну кількість фунгіцидної композиції згідно з винаходом.

Фітопатогенними грибами сільськогосподарських культур, проти яких може застосовуватись даний спосіб боротьби, є наступні:

- з групи ооміцетів:
 - виду фітофтори, як-от *Phytophthora infestans* (мільдю пасльонових, особливо картоплі або томатів),
 - з родини пероноспорових, особливо *Plasmopara viticola* (мільдю винограду), *Plasmopara halstedii* (мільдю соняшників), *Pseudoperonospora* sp (особливо мільдю гарбузових та хмелю), *Bremia lactucae* (мільдю салату латук), *Peronospora tabacinae* (мільдю тютюну), *Peronospora parasitica* (мільдю капусти), *Peronospora vitiae* (мільдю гороху), *Peronospora destructor* (мільдю цибулі);
- з групи аделоміцетів:
 - виду альтернарії, наприклад *Alternaria solani* (альтернаріоз пасльонових й, особливо, томатів та картоплі),
 - виду гінардія, особливо *Guignardia bidwellii* (чорна гниль винограду),
 - виду оїдіум, наприклад оїдіум винограду (*Uncinula necator*), оїдіум овочевих культур, наприклад *Erysiphe polygoni* (оїдіум хрестоцвітних), *Leveillula taurica*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea* (оїдіум гарбузових, складноцвітних, томатів), *Erysiphe communis* (оїдіум буряків та капусти), *Erysiphe pisi* (оїдіум гороху, люцерни), *Erysiphe polyphaga* (оїдіум квасолі та огірків), *Erysiphe umbelliferarum* (оїдіум зонтичних, особливо моркви), *Sphaerotheca humuli* (оїдіум хмелю);
- з групи ґрунтових грибів:
 - виду піфіум (*Pythium* sp.),
 - виду афаноміцетів (*Aphanomyces* sp.), особливо *Aphanomyces euteiches* (коренева гниль гороху), *Aphanomyces cochliformis* (коренева гниль буряків).

Вираз "наносять на оброблювані рослини" в даному тексті переважно означає те, що фунгіцидні композиції, які є об'єктом даного винаходу, можуть бути нанесені за допомогою різних способів обробки, як-от:

- розпилення на наземні частини згаданих рослин рідини, що містить одну зі вказаних композицій,
- обпилення, введення в ґрунт гранул або порошоків, зрошення, навколо вказаних рослин, і у разі дерев упорскування або білення,
- обмазування або нанесення плівки на насіння вказаних рослин з використанням кашкоподібної маси, що містить одну зі згаданих композицій.

Перевага надається способу розпилення рідини на наземні частини оброблюваних культур.

Наступні приклади подані лише для ілюстрації даного винаходу і жодним чином не обмежують його.

Хоча даний винахід представлений у вигляді багатьох переважних варіантів, фахівцеві в даній галузі буде зрозуміло, що численні модифікації, заміни, випущення та зміни можуть бути зроблені без відходу від його сенсу. Отже, зрозуміло, що обсяг даного винаходу обмежений тільки обсягом нижчеподаних пунктів формули винаходу, а також їхніми еквівалентами.

Приклад: Випробування композиції проти мільдю картоплі (*Phytophthora infestans*: попереджувальна дія)

Для цього випробування використовують такі активні речовини:

- Сполуку (Ia) в формі концентрованої суспензії (10 КС)

- Сполуку (II): хлоргідрат пропамокарбу (Prévicur-N[®], в формі розчинного концентрату (66,5 SL).

Рослини картоплі (віком три тижні) оброблювали за допомогою автоматичного розпилювання (Mardrive) в дозі 200л/га. Здійснювали шість ідентичних тестів. Сполуки (Ia) та (II) змішували ("tank-mix") в різних пропорціях, поданих у таблиці результатів у г/га.

Всі рослини було інокульовано протягом 24 годин після обробки суспензією спорангію *Phytophthora infestans* з розрахунку 20000 одиниць на мл.

Інокульовані рослини інкубували протягом 2 днів, а згодом розміщували під контрольовану температуру 20°C до виявлення результатів.

Ступінь інфікування оцінювали відміткою за шкалою від 1 до 10, де значення 0 означає відсутність хвороби, значення 100 означає повне інфікування (100%).

Для кожної обробки відсоток ефективності боротьби проти хвороби вираховується відносно до необроблених рослин та теоретичні результати вираховуються за вищезгаданою формулою Колбі.

Різниця між експериментальними та вирахованими результатами дозволяє визначити ступінь синергії між двома сполуками.

Результати представлені в наступній таблиці:

	Концентрація (г/га)	Відмітка	Ефективність(%)	Синергія (Колбі)
Сполука (Ia)	5	4,3	48	-
	25	3,3	60	-
Сполука (II)	400	8,3	0	-
	600	6,8	18	-
Сполука (Ia) + сполука (II) 1/80	5 + 400	2,8	66	18
Сполука (Ia) + сполука (II) 1/120	5 + 600	2,2	74	17
Сполука (Ia) + сполука (II) 1/16	25 + 400	1,5	82	22
Сполука (Ia) + сполука (II) 1/24	25 + 600	1,0	88	21

Контрольний необроблений зразок: Відмітка 8,3

Композиції за винаходом, що містять сполуку (Ia) та сполуку (II), виявляють сильну синергію, хоч би які були дози кожної з активних речовин та хоч би які були пропорції сполука (Ia)/сполука (II).