

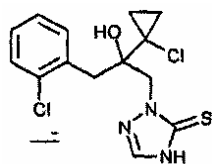
Винахід стосується комбінації активних речовин, що містить відому активну речовину протіокназол та є особливо придатною для боротьби з фітопатогенними грибами.

Відомо, що протіокназол має дуже вигідні фунгіцидні властивості.

Оскільки екологічні та економічні вимоги до сучасних фунгіцидів постійно підвищуються, наприклад, щодо спектру дії, токсичності, селективності, витратної кількості, утворення осаду та вигідні методи одержання, а також можуть виникати проблеми, пов'язані зі стійкістю, постійно існує задача одержувати нові фунгіциди, які б щонайменше у деяких областях мали переваги у порівнянні з відомими речовинами.

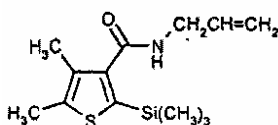
Нещодавно несподівано з'ясували, що комбінація протіокназолу та відомого фунгіциду силтіофаму є особливо придатними для боротьби з фітопатогенними грибами, зокрема шляхом протруювання насіння.

Таким чином предметом даного винаходу є комбінація активних речовин, що містить сполуку формули (I)



(протіокназол)

та сполуку формули (II)

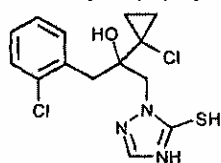


(силтіофам)

Несподівано з'ясували також, що фунгіцидна дія комбінації активних речовин згідно з винаходом значно перевищує суму дій окремих активних речовин. Таким чином спостерігається непередбачуваний справжній синергічний ефект, а не просте складання активностей.

Протіокназол (назва ІЮПАК: 2-[(2RS)-2-(1-хлорциклопропіл)-3-(2-хлорфеніл)-2-гідроксипропіл]-2H-1,2,4-триазол-3(4H)-тіон) відомий із WO-A 96/16048. Інформація про цю речовину та її властивості наведена, наприклад, у C.D.S. Tomlin, The Pesticide Manual, 13. Aufl., The British Crop Protection Council, Farnham 2003.

Сполука формули (I) існує у „тієно-формі, що знаходиться у рівновазі з таутомерною меркапто-формою:



Для спрощення надалі зазначають лише тієно-форму.

Поряд із рацемічною формою сполуки (I) переважно використовують також (-)-енантіомер (відомий з WO-A 00/63188) та термодинамічно стабільну форму кристалу II (відому із PCT/EPO3/07433).

Суміші протіокназолу та інших фунгіцидів описані, наприклад, в WO-A 98/47367.

Силтіофам (назва ІЮПАК: N-алкіл-4,5-диметил-2-(триметилсиліл)тіофен-3-карбоксамід) відомий, наприклад, із EP-A 0 538 231. Інформація про цю речовину та її властивості наведена, наприклад, у The Pesticide Manual 13. Aufl., The British Crop Protection Council, Farnham 2003.

Якщо активні речовини входять до складу комбінації активних речовин згідно з винаходом у певних вагових співвідношеннях, то синергічний ефект проявляється особливо чітко. Однак вагові співвідношення активних речовин комбінації згідно з винаходом можна варіювати у відносно широкому діапазоні.

Загалом на 1ваг. частину активної речовини формулу (I) використовують від 0,02 до 20ваг. частин, переважно від 0,05 до 10ваг. частин активної речовини формули (II).

Комбінація активних речовин згідно з винаходом проявляє сильну протигрибкову дію та може бути застосована для боротьби з небажаними мікроорганізмами, такими як грибки та бактерії, у захисті рослин та матеріалів.

Фунгіциди можуть бути застосовані для захисту рослин, наприклад, для боротьби з Plasmidiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes та Deuteromycetes.

Бактерициди можуть бути застосовані для захисту рослин у боротьбі з Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae та Streptomycetaceae.

Нижче наведені приклади деяких збудників грибкових та бактеріальних захворювань, які підпадають під перераховані вище родові поняття та в жодному разі не обмежують обсяг охорони винаходу:

види Xanthomonas, такі як, наприклад, Xanthomonas campestris pv. oryzae;

види Pseudomonas, такі як, наприклад, Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

види Erwinia, такі як, наприклад, Erwinia amylovora;

види Pythium, такі як, наприклад, Pythium ultimum;

види Phytophthora, такі як, наприклад, Phytophthora infestans;

види Pseudoperonospora, такі як, наприклад, Pseudoperonospora humuli або Pseudoperonospora cubensis;

види Plasmopara, такі як, наприклад, Plasmopara viticola;

види Bremia, такі як, наприклад, Bremia lactucae;

види Peronospora, такі як, наприклад, Peronospora pisi або P. brassicae;

види Erysiphe, такі як, наприклад, Erysiphe graminis;

види Sphaerotheca, такі як, наприклад, Sphaerotheca fuliginea;

види *Podosphaera*, такі як, наприклад, *Podosphaera leucotricha*;  
види *Venturia*, такі як, наприклад, *Venturia inaequalis*;  
види *Pyrenophora*, такі як, наприклад, *Pyrenophora teres* або *P. Graminea* (форма конідій: *Drechslera*, син.: *Helminthosporium*);  
види *Cochliobolus*, такі як, наприклад, *Cochliobolus sativus* (форма конідій: *Drechslera*, син.: *Helminthosporium*);  
види *Uromyces*, такі як, наприклад, *Uromyces appendiculatus*,  
види *Puccinia*, такі як, наприклад, *Puccinia recondita*;  
види *Sclerotinia*, такі як, наприклад, *Sclerotinia sclerotiorum*;  
види *Tilletia*, такі як, наприклад, *Tilletia caries*;  
види *Ustilago*, такі як, наприклад, *Ustilago nuda* або *Ustilago avenae*;  
види *Pellicularia*, такі як, наприклад, *Pellicularia sasakii*;  
види *Pyricularia*, такі як, наприклад, *Pyricularia oryzae*;  
види *Fusarium*, такі як, наприклад, *Fusarium culmorum*;  
види *Botrytis*, такі як, наприклад, *Botrytis cinerea*;  
види *Septoria*, такі як, наприклад, *Septoria nodorum*;  
види *Leptosphaeria*, такі як, наприклад, *Leptosphaeria nodorum*;  
види *Cercospora*, такі як, наприклад, *Cercospora canescens*;  
види *Alternaria*, такі як, наприклад, *Alternaria brassicae*;  
види *Pseudocercospora*, такі як, наприклад, *Pseudocercospora herpotrichoides*;  
види *Phakopsora*, такі як, наприклад, *Phakopsora pachyrhizi* та *Phakopsora meibomia*, та  
види *Rhizoctonia*, такі як, наприклад, *Rhizoctonia solani*.

Активні речовини згідно з винаходом проявляють також дуже сильний зміцнювальний вплив на рослини. Тому вони є придатними для мобілізації захисних сил рослин по відношенню до ураження небажаними мікроорганізмами.

В даному контексті під речовинами, що зміцнюють рослини (індукують стійкість), слід розуміти такі речовини, які здатні так стимулювати захисну систему рослин, щоб оброблені рослини при подальшому зараженні небажаними мікроорганізмами проявляли високу стійкість по відношенню до цих мікроорганізмів.

Під небажаними мікроорганізмами в даному випадку слід розуміти фітопатогенні грибки та бактерії. Отже, речовини згідно з винаходом можуть бути застосовані для захисту рослин від ураження зазначеними збудниками хвороб протягом певного проміжку часу після обробки. Час, протягом якого діє даний захист, становить загалом від 1 до 10, переважно від 1 до 7 днів після обробки рослин активними речовинами.

Комбінація активних речовин згідно з винаходом є особливо придатною для боротьби із захворюваннями зернових, наприклад, *Cochliobolus*, *Pyrenophora*, *Fusarium*, *Tilletia*, *Ustilago*, *Rhizoctonia*, *Erysiphe*, *Ophiobolus*, *Pyrenophora*, *Rhynchosporium*, *Septoria*, *Pseudocercospora* та *Leptosphaeria*.

Висока сумісність комбінації активних речовин з рослинами у концентраціях, необхідних для боротьби із захворюваннями рослин, дозволяє обробляти надземні частини рослин, посадковий матеріал, насіння та ґрунту. Комбінація активних речовин згідно з винаходом може бути застосована також для нанесення на листя або як засіб для протруювання.

Таким чином предметом винаходу є також насіння, покрите комбінацією активних речовин згідно з винаходом.

Комбінація активних речовин згідно з винаходом є придатною також для підвищення врожайності. Крім того вона є мінімально токсичною та характеризується високою сумісністю з рослинами.

Згідно з винаходом можна обробляти всі рослини або частини рослин. Під рослинами при цьому розуміють всі рослини та популяції рослин, як бажані і небажані дикоростучі рослини або культурні рослини (включаючи, культурні рослини природного походження). Культурними рослинами можуть бути рослини, які можна одержати звичайними методами культивування та оптимізації або біотехнологічними методами та методами генної інженерії або комбінацією цих методів, включаючи трансгенні рослини та сорти рослин, що захищаються або не захищаються законом про охорону нових сортів рослин. Під частинами рослин слід розуміти всі надземні та підземні частини та органи рослин, такі як парость, лист, квітка та корінь, причому слід назвати, наприклад, листи, голки, стебла, стовбури, квіти, плодові тіла, плоди та насіння, а також корені, бульби та ризоми. До частин рослин належить також зібраний врожай та вегетативний і генеративний матеріал для розмноження, наприклад, черешки, бульби, ризоми, відводки та насіння.

Як уже було зазначено вище, згідно з винаходом можна обробляти всі рослини та їх частини. У переважному варіанті здійснення обробляють види та сорти рослин, а також їх частини, вирощені або одержані за умов біологічного розведення, таких як схрещування або злиття протопластів. В іншому переважному варіанті здійснення обробляють трансгенні рослини та сорти рослин, одержані методами генної інженерії, в разі потреби, у комбінації зі звичайними методами (генетично модифіковані організми) та їх частини. Поняття "частини" або "частини рослин" або "органи рослин" було пояснене вище.

Особливо переважно згідно з винаходом обробляють рослини наявний у продажу або у використанні сортів рослин. Під сортами рослин розуміють рослини з новими властивостями, одержані звичайною культивуванням, мутагенезом або рекомбінантними ДНК-технологіями. Ними можуть бути сорти, біо- та генотипи.

Залежно від виду або сорту рослин, їх місцезнаходження та умов росту (ґрунт, клімат, період вегетації, харчування) в результаті обробки згідно з винаходом можуть спостерігатися нададитивні ("синергічні") ефекти. Так, наприклад, можливе зниження кількості застосовуваних речовин та/або розширення спектру дії та/або посилення дії речовин та засобів, застосовуваних згідно з винаходом, покращення росту рослин, підвищення толерантності по відношенню до високих або низьких температур, підвищення толерантності до браку вологи або вмісту солей у воді або ґрунті, підвищення продуктивності при цвітінні, полегшення збору врожаю, прискорення дозрівання, більш високий врожай, більш висока якість та/або більш висока поживність продуктів врожаю, краще збереження та/або краща здатність до переробки продуктів врожаю, що виходять за межі

власне очікуваних ефектів.

До переважних трансгенних (одержаних з використанням генних технологій) рослин або сортів рослин згідно з винаходом належать всі рослини, які містять генетичний матеріал, модифікований за генною технологією, що додає цим рослинам особливо вигідні цінні властивості. Прикладами таких властивостей є покращений ріст рослин, підвищена толерантність по відношенню до високих або низьких температур, підвищена толерантність до браку вологи або до вмісту солей у воді або у ґрунті, підвищена продуктивність при цвітінні, полегшення збору врожаю, прискорення дозрівання, більш високий врожай, більш висока якість та/або більш висока поживність продуктів врожаю, більша тривалість збереження та/або краща здатність до переробки продуктів врожаю. До інших та особливо переважних прикладів таких властивостей належать підвищена стійкість рослин до тваринних шкідників та до мікроорганізмів, таких як комахи, кліщі, патогенні для рослин грибки, бактерії та/або віруси, а також підвищена толерантність рослин до певних гербіцидних активних речовин. Як приклади трансгенних рослин слід згадати важливі культурні рослини, такі як зернові (пшениця, рис), кукурудза, соя, картопля, бавовна, рапс, а також фруктові рослини (з плодами яблук, груш, цитрусових та винограду), причому особливу перевагу надають кукурудзі, сої, картоплі, бавовні та рапсу. До особливо переважних властивостей належать підвищена стійкість рослин до комах у зв'язку з токсинами, що утворюються в рослинах, особливо такими, які створюються за допомогою генетичного матеріалу з *Bacillus Thuringiensis* (наприклад, за допомогою генів CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb та CryIF, а також їх комбінацій) у рослинах (надалі "Бт. рослини"). До особливо переважних властивостей належать також підвищена стійкість рослин по відношенню до грибів, бактерій та вірусів завдяки набутій системній стійкості (SAR), системіну, фітоалексину, еліциторам, а також генам резистентності та відповідно експериментованим протеїнам та токсинам. Крім того до особливо переважних властивостей належать також підвищена толерантність рослин по відношенню до певних гербіцидно активних речовин, наприклад, імідазолінів, сульфонілкарбамідів, гліфозатів або фосфіотрицину (наприклад, "PAT"-ген). Гени, що забезпечують бажані властивості, можуть зустрічатися в трансгенних рослинах в комбінаціях між собою. Прикладами "Бт. рослин" є сорти кукурудзи, бавовни, сої та картоплі, наявні у продажу під торговельними марками YIELD GARD® (наприклад, кукурудза, бавовна, соя), KnockOut® (наприклад, кукурудза), StarLink® (наприклад, кукурудза), Bollgard® (бавовна), Nucotn® (бавовна) та NewLeaf® (картопля). Прикладами толерантних до гербіцидів рослин є сорти кукурудзи, бавовни та сої, наявні у продажу під торговельними марками Roundup Ready® (толерантність по відношенню до гліфозату, наприклад, кукурудза, бавовна, соя), Liberty Link® (толерантність по відношенню до фосфіотрицину, наприклад, рапс), IMI® (толерантність по відношенню до імідазолінонів) та STS® (толерантність по відношенню до сульфонілкарбамідів, наприклад, кукурудза). Стійкі до гербіцидів сорти рослин (звичайно вирощені в умовах толерантності по відношенню до гербіцидів) наявні у продажу під назвою Clearfield® (наприклад, кукурудза).

Зрозуміло, що ці висловлення справедливі і для сортів рослин, що будуть створені в майбутньому або які в майбутньому потраплять на ринок, з цими або в майбутньому створеними генетичними властивостями.

Зазначені рослини можуть бути особливо вигідно оброблені сумішами активних речовин згідно з винаходом. Зазначені у випадку активних речовин або сумішей області переважних значень стосуються також обробки цих рослин. Особливу перевагу надають обробці рослин спеціально зазначеними у даному тексті сумішами.

Згідно з винаходом обробку рослин та частин рослин активними речовинами здійснюють безпосередньо або шляхом впливу на їх оточення, середовище їх росту або закрите сховище відповідно до звичайних методів обробки, наприклад, шляхом занурення, обприскування, випару, створення штучного туману, розкидання, намазування, а у випадку матеріалу для розмноження, особливо у випадку насіння, шляхом одношарового або багатшарового покриття.

Комбінація активних речовин згідно з винаходом може бути перетворена на звичайні препаративні форми, такі як розчини, емульсії, суспензії, порошки, піни, пасти, грануляти, аерозолі, мікрокапсульовані в полімерні речовини для насіння, а також УФ-композиції.

Ці препаративні форми одержують відомими способами, наприклад, змішуванням активних речовин або комбінацій активних речовин з розріджувачами, тобто рідкими розчинниками, розрідженими газами під тиском та/або твердими носіями, в разі потреби, при використанні поверхнево-активних речовин, тобто емульгаторів та/або диспергаторів та/або піноутворювальних речовин. У випадку використання води як розріджувача можуть також бути застосовані, наприклад, органічні розчинники як допоміжні засоби, що покращують розчинення. Як рідкі органічні розчинники в основному застосовують: ароматичні сполуки, такі як ксилол, толуол, або алкілнафталіни, хлоровані ароматичні сполуки або хлоровані аліфатичні вуглеводні, такі як хлорбензоли, хлоретилени або метиленхлорид, аліфатичні вуглеводні, такі як циклогексан або парафіни, наприклад, фракції нафти, спирти, такі як бутанол або гліколь, а також їх етери та естери, кетони, такі як ацетон, метилетилкетон, метилізобутилкетон або циклогексанон, сильнополярні розчинники, такі як диметилформамід та диметилсульфоксид, а також воду. Під розрідженими газоподібними розріджувачами або носіями розуміють такі рідини, які при нормальній температурі та нормальному тиску існують у газоподібній формі, наприклад, аерозолі з пропелентом, таким як бутан, пропан, азот та діоксид вуглецю. Як тверді носії мають на увазі: наприклад, помели природних каменів, таких як каоліни, глинозми, тальк, крейда, кварц, атапульгіт, монтморилоніт або діатомова земля, та помели синтетичних каменів, такі як вискодисперсна кремнієва кислота, оксид алюмінію та силікати. Як тверді носії для гранулятів мають на увазі: наприклад, подрібнені та фракціоновані природні кам'яні породи, такі як кальцит, мармур, пемза, сепіоліт, доломіт, а також синтетичні грануляти з неорганічного та органічного борошна, а також грануляти з органічного матеріалу, такого як тирса, шкарлупа кокосових горіхів, кукурудзяні качани та стебла тютюну. Як емульгатори та/або піноутворювальні засоби мають на увазі: наприклад, неіоногенні та аніонні емульгатори, такі як поліоксуетиленовий естер жирної кислоти, поліоксуетиленовий етер жирного спирту, наприклад, алкіларилполігліколевий етер, алкілсульфонати, алкілсульфати, арилсульфонати, а також гідролізати білку. Як диспергатори мають на увазі: наприклад, відпрацьовані лігнінсульфітні луги та метилцелюлозу.

У препаративних формах можуть бути застосовані речовини, що покращують адгезію, такі як карбоксиметилцелюлоза, природні та синтетичні порошкоподібні, зернисті або латексоподібні полімери, такі як гуміарабік, полівініловий спирт, полівінілацетат, а також природні фосфоліпіди, такі як кефаліни та лецитини, та синтетичні фосфоліпіди. Іншими добавками можуть бути мінеральні масла та рослинні олії.

Можуть бути застосовані барвники, такі як неорганічні пігменти, наприклад, оксид заліза, оксид титану, фероціан синій, та органічні барвники, такі як алізарин-, азо- та металфталоціанінові барвники та слідові кількості живильних мікроелементів, такі як солі заліза, марганцю, бору, міді, кобальту, молібдену та цинку.

Препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95ваг. % активних речовин, переважно, від 0,5 до 90ваг. % активних речовин.

Комбінація згідно з винаходом може існувати як така або у вигляді наявних у продажу препаративних форм у суміші з відомими фунгіцидами, бактерицидами, акарицидами, нематоцидами або інсектицидами, наприклад, з метою розширення спектру дії або розвитку стійкості. У багатьох випадках при цьому одержують синергічний ефект, тобто ефективність суміші є вищою, ніж ефективність окремих компонентів.

Можливою є також суміш з іншими відомими активними речовинами, такими як гербіциди, або з феромонами, добривами та регуляторами росту рослин.

Як компоненти для змішування використовують, наприклад, такі сполуки:

Фунгіциди:

1) інгібітори синтезу нуклеїнової кислоти: наприклад, беналаксил, беналаксил-М, бупіримат, клозилаконт, диметиримол, етиримол, фуралаксил, гімексазол, мефеноксам, металаксил, металаксил-М, офурак, оксациксил, оксолінова кислота;

2) інгібітори мітозу та поділу клітин наприклад, беноміл, карбендазим, діетофенкарб, етабоксам, фуберидазол, пенцикурон, тіабендазол, тіофанат-метил, зоксамід;

3) інгібітори дихання (інгібітори дихального ланцюга):

3.1) інгібітори комплексу I дихального ланцюга: наприклад, дифлуметорим;

3.2) інгібітори комплексу II дихального ланцюга: наприклад, боскалід/нікобіфен, карбоксил, фен фурам, флутолаліл, фураметпір, фурумециклокс, мепроніл, оксикарбоксин, пентіопірад, тифлузамід;

3.3) інгібітори комплексу III дихального ланцюга: наприклад, амисульбром, азоксистробін, ціазофамід, димоксистробін, енестробін, фамоксидан, фенамідон, флуоксастробін, крезоксим-метил, метоміностробін, оризастробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін;

4) агенти розриву зв'язків: наприклад, дінокап, флуазилам, мептилдинокап;

5) інгібітори вироблення АТФ: наприклад, фентину ацетат, фентину хлорид, фентину гідроксид, силтіофам;

6) інгібітори біосинтезу амінокислот та білків: наприклад, андоприм, бластицидин-S, ципродиніл, касугаміцин, касугаміцину гідрохлориду гідрат, мепаніпірим, піриметаніл;

7) інгібітори трансдукції сигналу: наприклад, фенпіклоніл, флудіоксоніл, хіноксифен;

8) інгібітори синтезу ліпідів та мембранного синтезу: наприклад, біфеніл, хлзолінат, едифенфос, йодокарб, іпробенфос, іпродіон, ізопротіолан, процимідон, пропамокарб, пропамокарбу гідрохлорид, піразофос, толклофос-метил, вінклозолін;

9) інгібітори біосинтезу ергостеролу: наприклад, алдиморф, азаконазол, бітертанол, бромуконазол, ципроконазол, диклобутразол, дифеноконазол, диніконазол, диніконазол-М, додеморф, додеморфу ацетат, епоксиконазол, етаконазол, фенаримол, фенбуконазол, фенгексамід, фенпропідин, фенпропіморф, флухінконазол, флурпримідол, флусилазол, флутриафол, фурконазол, фурконазол-цис, гексаконазол, імазаліл, імазалілу сульфат, імібенконазол, іпконазол, метконазол, міклобутаніл, нафтифін, нуаримол, окспоконазол, паклобутразол, пефуразоат, пенконазол, прохлораз, пропіконазол, протіоконазол, пірибутикарб, пірифенкс, симеконазол, спіроксамін, тебуконазол, тербінафін, тетраконазол, триадимефон, триадименол, тридеморф, трифлумізол, трифорин, тритіконазол, уніконазол, вініконазол, вориконазол;

10) інгібітори синтезу міжклітинної перегородки: наприклад, бентіавалікарб, диметоморф, флуморф, іпровалікарб, поліоксини, поліоксорим, валідаміцин А;

11) інгібітори біосинтезу меланіну: наприклад, карпропамід, дициклоцетмет, феноксаніл, фталіди, пірохілон, трициклазол;

12) індуктори резистентності: наприклад, ацибензолар-S-метил, пробеназол, тіадиніл;

13) сполуки з різнобічною активністю: наприклад, бордоська суміш, каптафол, каптан, хлорталоніл, нафтенат міді, оксид міді, оксихлорид міді, композиції міді, такі як, наприклад, гідроксид міді, сульфат міді, дихлофлуанід, дитіанон, додин, вільна основа додину, фербам, фторфолпет, фолпет, гуазатин, гуазатину ацетат, іміноктадин, іміноктадину албесилат, іміноктадину триацетат, манкоппер, манкозеп, манеб, метирам, метирам цинк, оксин-мідь, пропінеб, сульфур та композиції сірки, такі як, наприклад, полісульфід кальцію, тирам, толілфлуанід, зинеб, зирам;

14) сполука з такого переліку:

(2E)-2-(2-[[6-(3-хлор-2-метилфенокси)-5-фторпіримідин-4-іл]окси]феніл)-2-(метокси-іміно)-N-метилацетамід, (2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-[[[(E)-1-фтор-2-фенілвініл]окси]феніл)-етиліден]аміно]окси]метил]феніл)-2-(метоксиіміно)-N-метилацетамід, 1-(4-хлорфеніл)-2-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)циклогептанол, 1-[[4-(метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропіл-1H-імідазол-1-карбоксилат, 2-(4-хлорфеніл)-N-[2-[3-метокси-4-(проп-2-ін-1-ілокси)феніл]-етил]-2-(проп-2-ін-1-ілокси)ацетамід, 2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфоніл)піридин, 2-бутоксид-6-йод-3-пропіл-4H-хромен-4-он, 2-хлор-N-(1,1,3-триметил-2,3-дигідро-1H-інден-4-іл)нікотинамід, 2-фенілфенол та його солі, 3,4,5-трихлорпіридин-2,6-дикарбонітрил, 3,4-дихлор-N-(2-ціанофеніл)ізотіазол-5-карбоксамід, 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметил-ізоксазолідин-3-іл]піридин, 5-хлор-6-(2,4,6-трифторфеніл)-N-[[1R)-1,2,2-триметилпропіл]-[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-7-амін, 5-хлор-7-(4-метилпіридин-1-іл)-6-(2,4,6-трифторфеніл)[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин, 5-хлор-N-[(1R)-1,2-диметилпропіл]-6-(2,4,6-трифторфеніл)[1,2,4]триазоло[1,5-a]піримідин-7-амін, 8-гідроксхінолінсульфат, бентіазол, бетоксазин, капсимицин, карвон, хінометонат, куфранеб, цифлуфенамід, цимоксаніл, дазомет, дебакарб, дихлорофен, дикломезин,

дихлоран, дифензокват, дифензоквату метилсульфат, дифеніламін, феримзон, флуметовер, флупіколід, фторімід, флусульфамід, фосетил-алюміній, фосетил-кальцій, фосетил-натрій, гексахлорбензол, ірумаміцин, метасульфокарб, метил (2-хлор-5-((1E)-N-[(6-метилпіридин-2-іл)метокси]етанімідоіл)бензил)карбамат, метил (2E)-2-[[[(циклопропіл[(4-метоксибеніл)іміно]метил]тіо)метил]феніл]-3-метоксиакрилат, метил 1-(2,2-диметил-2,3-дигідро-1H-інден-1-іл)-1H-імідазол-5-карбоксилат, метил 3-(4-хлорфеніл)-3-[[N-(ізопропоксикарбоніл)валіл]аміно]пропаноат, метил ізотіоціанат, метрафенон, мілдіоміцин, N-(3',4'-дихлор-5-фторбіфеніл-2-іл)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-(3-етил-3,5,5-триметилциклогексил)-3-(форміламіно)-2-проксібенамід, N-(4-хлор-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензолсульфонамід, N-[(5-бром-3-хлорпіридин-2-іл)метил]-2,4-дихлорнікотинамід, N-[1-(5-бром-3-хлорпіридин-2-іл)етил]-2,4-дихлорнікотинамід, N-[1-(5-бром-3-хлорпіридин-2-іл)етил]-2-фтор-4-йоднікотинамід, N-[2-(4-[[3-(4-хлорфеніл)проп-2-ін-1-іл]окси]-3-метоксибеніл)етил]-N<sup>2</sup>-(метилсульфоніл)валінамід, N-[(Z)-[(циклопропіл-метокси)іміно][6-(дифторметокси)-2,3-дифторметил]метил]-2-фенілацетамід, N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)піридин-2-іл]етил}-2-(трифторметил)бензамід, натаміцин, нікелю диметилдитіокарбамат, нітротал-ізопропіл, O-{1-[(4-метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропіл}-1H-імідазол-1-карботіоат, октилінон, оксамокарб, оксифентіін, пентахлорфенол та солі, фосфорна кислота та її солі, піпералин, пропамокарб, фоеїлат, пропаносин-натрій, прохіназид, піролінітрин, хінтозен, теклофталам, текназен, триазоксид, трихлорамід, зариламід.

#### Бактерициди:

бронопол, дихлорофен, нітрапірин, нікель-диметилдитіокарбамат, касугаміцин, октилінон, фуранкарбонова кислота, окситетрациклін, пробеназол, стрептоміцин, теклофталам, сульфат міді та інші композиції міді.

#### Інсектициди / акарициди / нематоциди:

##### 1. Інгібітори ацетилхолінергези (AChE)

1.1 карбамати (наприклад, аланікарб, алдікарб, алдоксикарб, аліксикарб, амінокарб, азаметинос, бендіокарб, бенфуракарб, буфенкарб, бутакарб, бутоксикарб, бутоксикарб, карбарил, карбофуран, карбосульфат, клоетокарб, кумафос, ціанофенфос, ціанофос, диметилан, етіофенкарб, фенобукарб, фенотіокарб, форметанати, фураіокарб, ізопрокарб, метам-натрій, метіокарб, метоміл, метолкарб, оксаміл, піримікарб, промеккарб, пропоксур, тіодикарб, тіофанокс, триазамати, триметакарб, ХМС, ксилікарб);

1.2 органофосфати (наприклад, ацефати, азаметинос, азинфос (-метил, -етил), бромфос-етил, бромфенвінфос (-метил), бутатіофос, кадусафос, карбофенотіон, хлоретоксифос, хлорфенвінфос, хлормефос, хлорпірифос (-метил/-етил), кумафос, ціанофенфос, ціанофос, хлорфенвінфос, деметон-S-метил, деметон-S-метилсульфон, діаліфос, діазинон, дихлофентіон, дихлорвос/DDVP, дикротофос, диметоати, диметилвінфос, діоксабензофос, дисульфотон, EPN, етіон, етопрофос, етримфос, фамфур, фенаміфос, фенітротіон, фенсульфотіон, фентіон, флупіразофос, фонофос, формотіон, фосметилан, фостіазати, гептенофос, йодофенфос, іпробенфос, ізазофос, ізофенфос, ізопропіл O-саліцилати, ізоксатіон, малатіон, мекарбам, метакрифос, метамідофос, метидатіон, мевінфос, монокротофос, налед, ометоати, оксидеметон-метил, паратіон (-метил/-етил), фентоати, форати, фозалони, фосмет, фосфамідон, фосфокарб, фоксим, піриміфос (-метил/-етил), профенофос, пропафос, пропетафос, протіофос, протоати, піраклофос, пірадафентіон, піридатіон, хіналфос, себуфос, сульфотеп, сульфпрофос, тебупіримфос, темефос, тербуфос, тетрахлорвінфос, тіометон, триазофос, трихлорфос, вамідотіон).

##### 2. Модулятори натрієвого каналу / потенціалзалежних блоаторів натрієвого каналу

2.1 піретроїди (наприклад, акринатрин, алетрин (d-цис-транс, d-транс), бета-цифлутрин, біфентрин, біоалетрин, S-циклопентиловий ізомер біоалетрину, біотанометрин, біоперметрин, біоресметрин, хловапоретрин, цис-циперметрин, цис-ресметрин, цис-перметрин, клоцитрин, циклопротрин, цифлутрин, цигалотрин, циперметрин (альфа-, бета-, тета-, зета-), цифенотрин, DDT, дельтаметрин, емпентрин (1R-ізомер), есфенвалерати, етофенпрокс, фенфлутрин, фенпропатрин, фенпіритрин, фенвалерати, флуброцитринати, флуцитринати, флуфенпрокс, флуметрин, флувалінати, фубфенпрокс, гама-цигалотрин, іміпротрин, кадетрин, лямбда-цигалотрин, метофлутрин, перметрин (цис-, транс-), фенотрин (1R-транс-ізомер), пралетрин, профлутрин, протрифенбути, піресметрин, ресметрин, RU 15525, силафлуофен, тау-флувалінати, тефлутрин, тералетрин, тетраметрин (-1R-ізомер), тралометрин, трансфлутрин, ZXI 8901, піретрин (pyrethrum));

##### 2.2 оксадіазини (наприклад, індоксакарб).

##### 3. Агоністи/антагоністи ацетилхолінового рецептора

3.1 хлоронікотинілі/неонікотиніди (наприклад, ацетаміпрід, клотіанідин, динотетфуран, імідаклопрід, нітенпірам, нітіазин, тіаклопрід, тіаметоксам),

##### 3.2 нікотин, бенсултап, картап.

##### 4. Модулятори ацетилхолінового рецептора 4.1 спіносини (наприклад, спіносад).

##### 5. GABA-регульовані антагоністи хлоридного каналу

5.1 циклодієнові органохлорини (наприклад, камфехлор, хлордан, ендосульфат, гама-HCH, HCH, гептахлор, ліндан, метоксихлор);

##### 5.2 фіпроли (наприклад, ацетопроли, етипроли, фіпроліл, ваніліпролі).

##### 6. Активатори хлоридного каналу

6.1 мектини (наприклад, абамектин, авермектин, емаектин, емаектин-бензоат, івермектин, мілбемектин, мілбеіцин).

##### 7. Міметики ювенільного гармону

(наприклад, діофенолан, епофенонани, феноксикарб, гідропрени, кінопрени, метопрени, піріпроксифен, трипрени).

##### 8. Агоністи/руйнівальні агенти екдизону

8.1 діацилгідразини (наприклад, хромафенозиди, галофенозиди, метоксифенозиди, тебуфенозиди).

##### 9. Інгібітори біосинтезу хітину

9.1 бензоїлкарбаміди (наприклад, бістрифлурон, хлофлазурон, дифлубензурон, флазурон, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, новіфлумурон, пенфлурон, тефлубензурон, трифлумурон);

9.2 бупрофезин;

9.3 цирوماзини.

10. Інгібітори окислювального фосфорилування, АТФ-руйнівальні агенти

10.1 діафентіурон;

10.2 органотини (наприклад, азоциклотин, цигексатин, фенбутатин-оксид).

11. Агенти розриву зв'язку окислювального фосфорилування перериванням Н-протонних градієнтів

11.1 піроли (наприклад, хлорфенапір);

11.2 динітрофеноли (наприклад, бінапакрил, динобутон, динокап, DNOC).

12. Інгібітори переносу електронів сторони I

12.1 METI (наприклад, феназаквін, фенпіроксимати, піримідифен, піридабен, тебуфенпірад, толфенпірад);

12.2 гідраметилнони;

12.3 дикофол.

13. Інгібітори переносу електронів сторони II 13.1. ротенони.

14. Інгібітори переносу електронів сторони III 14.1 ацехіноцил, флакрипирим.

15. Мікробні руйнівальні агенти мембран кишечника комах 15.1 штами *Bacillus thuringiensis*.

16. Інгібітори синтезу жирів

16.1 тетранові кислоти (наприклад, спіродиклофен, спіромезифен);

16.2 тетрамові кислоти [наприклад, 3-(2,5-диметилфеніл)-8-метокси-2-оксо-1-азаспіро[4.5]дец-3-ен-4-ілетилкарбонат (також: карбонової кислоти 3-(2,5-диметилфеніл)-8-метокси-2-оксо-1-азаспіро[4.5]дец-3-ен-4-ілетиловий естер, CAS №: 382608-10-8) та карбонової кислоти цис-3-(2,5-диметилфеніл)-8-метокси-2-оксо-1-азаспіро[4.5]дец-3-ен-4-ілетиловий естер (CAS №: 203313-25-1)].

17. Карбоксаміди (наприклад, флонікамід).

18. Октопамінергічні агоністи (наприклад, амітраз).

19. Інгібітори стимульованої магнієм АТРази (наприклад, пропаргіти).

20. Агоністи ріанодинового рецептора

20.1 дикарбоксаміди бензойної кислоти [наприклад, N<sup>2</sup>-[1,1-диметил-2-(метилсульфоніл)етил]-3-йод-N<sup>1</sup>-[2-метил-4-[1,2,2,4-тетрафтор-1-(трифторметил)етил]-феніл]-1,2-бензолдикарбоксаміди (CAS №: 272451-65-7), флубендіаміди];

20.2 антраніламіди (наприклад, DPX E2Y45 = 3-бром-N-{4-хлор-2-метил-6-[(метиламіно)карбоніл]феніл}-1-(3-хлорпіридин-2-іл)-1Н-піразол-5-карбоксамід).

21. Аналоги нерейстроксину

(наприклад, тіоциклам гідрооксалат, тіосультап-натрій).

22. Біологічні речовини, гормони або феромони:

(наприклад, азадирахтин, види *Bacillus*, *Beauveria*, кодлемон, види *Metarrhizium*, *Paecilomyces*, турінгієнсин, види *Verticillium*).

23. Активні речовини з невідомими або неспецифічними механізмами дії

23.1 фуміганти (наприклад, алюмінійфосфіди, метилброміди, сульфурилфториди);

23.2 селективні інгібітори роз'їдання (наприклад, кріоліти, флонікамід, піметрозини);

23.3 інгібітори росту кліщів (наприклад, клофентезини, етоксазоли, гекситіазокс);

23.4 амідофлумет, бенклотіаз, бензоксимати, біфеназати, бромпропілати, бупрофезин, хінометіонат, хлордимеформ, хлорбензилати, хлоропикрин, клотіазобен, циклопрени, цифлуметофен, дицикланіл, феноксаkrim, фентрифаніл, флубензіміни, флуфенерим, флутензин, госиплури, гідраметилнони, японілури, метоксadiaзони, нафта, піперонілу бутокси, олеати калію, пірафлупролі, піридаліл, пірипролі, сульфурамід, тетрадифон, тетрасул, триаратени, вербутин, а також сполука 3-метилфенілпропілкарбамат (тсумациди Z), сполука 3-(5-хлор-3-піридиніл)-8-(2,2,2-трифторетил)-8-азабіцикло[3.2.1]октан-3-карбонітрил (CAS № 185982-80-3) та відповідний 3-ендо-ізомер (CAS № 185984-60-5) (див. WO 96/37494, WO 98/25923), а також препарати, що містять інсектицидно активні рослинні екстракти, нематоди, грибки або віруси.

Сполуки (I) та (II) можуть бути нанесені одночасно, а саме разом або окремо, або послідовно, причому порядок при окремому застосуванні загалом не впливає на успішність боротьби.

Комбінації активних речовин можуть бути застосовані як такі, у вигляді їх препаративних форм або у вигляді одержаних з них форм, готових до застосування, таких як готові до застосування розчини, здатні до емульгування концентрати, емульсії, суспензії, порошки для розбризкування, розчинні порошки та грануляти. Застосування відбувається звичайними способами, наприклад, шляхом лиття, розбризкування, розпилення, розкидання, намазування, сухого протруювання, вологого протруювання, мокрого протруювання, протруювання шляхом відмучування або відкладення.

При застосуванні комбінації активних речовин згідно з винаходом витратні кількості залежно від виду нанесення можна варіювати у широкому діапазоні. При обробці частин рослин витратні кількості комбінації активних речовин загалом становлять від 0,1 до 10 000г/га, переважно від 10 до 1 000г/га. При обробці насіння витратні кількості комбінації активних речовин загалом становлять від 0,001 до 50г на кілограм насіння, переважно від 0,01 до 10г на кілограм насіння. При обробці ґрунту витратні кількості комбінації активних речовин загалом становлять від 0,1 до 10 000 г/га, переважно від 1 до 5 000г/га.

Наведені нижче приклади підтверджують високу фунгіцидну активність комбінацій активних речовин згідно з винаходом. В той час як окремі активні речовини мають недоліки у своїй активності, комбінації проявляють активність, яка перевищує просте складання активностей.

У випадку фунгіцидів синергичний ефект завжди проявляється тоді, коли фунгіцидна активність комбінацій активних речовин є вищою, ніж сума активностей окремо застосовуваних активних речовин.

Очікувану активність заданої комбінації двох активних речовин згідно з S.R. Colby („Calculating Synergistic

and Antagonistic Responses of Herbicide Combinati-ons", Weeds 1967.15, 20-22) можна підрахувати таким чином:

якщо

X означає ступінь активності при застосуванні активної речовини А у витратній кількості  $\underline{m}$  г/га,

Y означає ступінь активності при застосуванні активної речовини В у витратній кількості  $\underline{n}$  г/га та

E означає ступінь активності при застосуванні активних речовин А та В у витратній кількості  $\underline{m}$  та  $\underline{n}$  г/га,

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

тоді

При цьому ступінь активності визначають в %. 0% означає ступінь активності, який відповідає контрольній групі, в той час як 100% означає, що ніякого ураження не спостерігається.

Якщо фактична фунгіцидна активність вища, ніж підрахована, то комбінація проявляє нададитивну дію, тобто має місце синергічний ефект. У цьому випадку фактично знайдений ступінь відмирання має бути вищим, ніж очікуваний ступінь відмирання (E), підрахований за вказаною вище формулою.

Наведені нижче приклади унаочнюють винахід.

Приклад 1

Дослідження *Seotoha tritici* fin vitro) / мікоотитрувальні пластини

Мікротест здійснюють на мікротитрувальних пластинках у картопляно-декстрозному живильному середовищі (PDB) як рідке середовище для досліджень. Застосування активних речовин здійснюють у вигляді технічних а.і. (активний інгредієнт), розчинених в ацетоні, для протіоконазолу та у вигляді наявної у продажу препаративної форми для силтіофаму. Для інокуляції застосовують суспензію спор *Septoria tritici*. Через 5 днів інкубації в темряві та при постійному струшуванні (10Гц) на спектрофотометрі визначають світлопроникність кожної заповненої кавітаційної порожнини мікротитрувальних пластин.

При цьому 0% означає ступінь дії, що відповідає росту контрольних зразків, в той час як ступінь дії 100% означає, що ріст грибів не спостерігався.

Із наведеної нижче таблиці 1 однозначно впливає, що виявлена активність комбінації активних речовин згідно з винаходом є вищою, ніж розрахована, тобто має місце синергічний ефект.

Таблиця 1

Дослідження *Septoria tritici* (in vitro) I мікротитрувальні пластини

Активна речовина	Витратна кількість активної речовини в м.ч.	Ступінь дії в %	
		знайд.*	розрах.**
Відомо:			
Протіоконазол	0,3	21	
Силтіофам	0,3	10	
Суміш згідно з винаходом:			
Протіоконазол + силтіофам (1:1)	0,3 + 0,3	98	29

\* знайд = знайдена активність,

\*\* розрах. = активність, розрахована за формулою Колбі (очікуване значення)

Приклад 2

Дослідження *Pyricularia oryzae* (in vitro) / мікоотитрувальні пластини

Мікротест здійснюють на мікротитрувальних пластинках у картопляно-декстрозному живильному середовищі (PDB) як рідке середовище для досліджень. Застосування активних речовин здійснюють у вигляді технічних а.і. (активний інгредієнт), розчинених в ацетоні, для протіоконазолу та у вигляді наявної у продажу препаративної форми для силтіофаму. Для інокуляції застосовують суспензію спор *Pyricularia oryzae*. Через 5 днів інкубації в темряві та при постійному струшуванні (10Гц) на спектрофотометрі визначають світлопроникність кожної заповненої кавітаційної порожнини мікротитрувальних пластин.

При цьому 0% означає ступінь дії, що відповідає росту контрольних зразків, в той час як ступінь дії 100% означає, що ріст грибів не спостерігався.

Із наведеної нижче таблиці 2 однозначно впливає, що виявлена активність комбінації активних речовин згідно з винаходом є вищою, ніж розрахована, тобто має місце синергічний ефект.

Таблиця 2

Дослідження *Pyricularia oryzae* (in vitro) I мікротитрувальні пластини

Активна речовина	Витратна кількість активної речовини в м.ч.	Ступінь дії в %	
		знайд.*	розрах.**
Відомо:			
Протіоконазол	3	23	
Силтіофам	3	29	
Суміш згідно з винаходом:			
Протіоконазол + силтіофам (1:1)	3 + 3	95	45

\* знайд. = знайдена активність,

\*\* розрах. = активність, розрахована за формулою Колбі (очікуване значення)