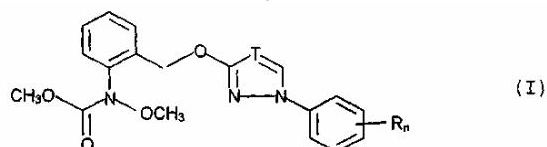
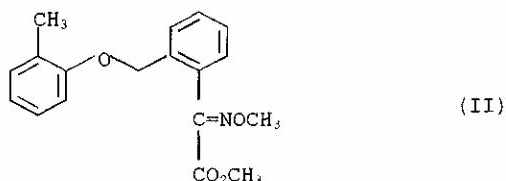


Даний винахід стосується фунгіцидної суміші, що містить принаймні одну сполуку з групи, що включає а<sub>1</sub>) карбамати формули I,

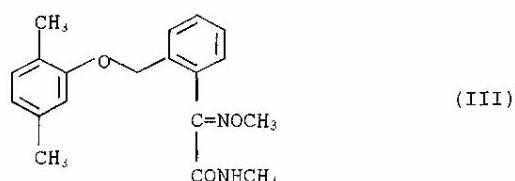


де Т означає СН або N, n дорівнює 0, 1 або 2 і R означає галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіл, причому, якщо n дорівнює 2, залишки R можуть відрізнятися один від одного,

а<sub>2</sub>) оксимовий ефір складного ефіру карбонової кислоти формули II

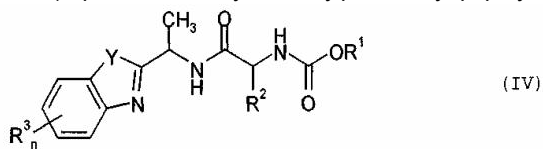


або  
а<sub>3</sub>) амід оксимового ефіру карбонової кислоти формули III,



i

б) принаймні одну активну речовину формули IV,



де замісники R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> мають такі значення:

R<sup>1</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкініл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл-C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкіл, причому ці залишки можуть мати замісники з групи, що включає галоген, ціано й C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, а також означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси

R<sup>2</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіл,

R<sup>3</sup> означає водень, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілтіо, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіламіно, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкокси

Y означає O, S, CHR<sup>4</sup> або NR<sup>5</sup>, причому R<sup>4</sup> і R<sup>5</sup> можуть мати значення, наведені для R<sup>2</sup>

n дорівнює 0, 1, 2 або 3,

у синергічно ефективній кількості.

Крім того, даний винахід стосується способу боротьби з фітопатогенними грибами з використанням сумішей сполук I, II і/або III й IV та застосування сполук I, II і/або III й IV для виготовлення таких сумішей.

Про сполуки формули I, їхнє одержання та їхню дію проти фітопатогенних грибів відомо з різноманітних публікацій (див. заявки WO-A 96/01,256 і 96/01,258).

Так само, у цілому ряді публікацій можна знайти згадки щодо сполук формул II і III, їхнього одержання й дії проти фітопатогенних грибів (див. EP-A 253 213, EP-A 398 692 і EP-A 477631).

Сполуки формули IV і спосіб їхнього одержання описано в JP-A 09/323984. Крім того, їх можна одержати методами, аналогічними таким, наведеним у DE 1 95 31 814.

Зважаючи на зниження норм витрати й розширення спектра дії відомих сполук, за мету даного винаходу було взято одержання сумішей, що при використанні активних речовин у зниженій загальній кількості мали б підвищену ефективність по відношенню до фітопатогенних грибів (синергічно ефективні суміші).

Виходячи з цього, було одержано вищезгадані суміші. Крім того, було встановлено, що шляхом одночасного застосування сполук I і/або II або III і IV, а саме, в комбінаціях або окремо, або їхнього послідовного застосування боротися з фітопатогенними грибами можна успішніше, ніж якщо використовувати тільки якусь одну з них.

Формула I являє собою, зокрема, карбамати, в яких комбінація замісників відповідає одному рядкові такої таблиці:

Таблиця 1

№	T	Rn
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F

I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH <sub>3</sub>
I.11	N	3-CH <sub>3</sub>
I.12	N	4-CH <sub>3</sub>
I.13	N	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.14	N	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.15	N	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.16	N	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.17	N	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.18	N	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.19	N	2-CF <sub>3</sub>
I.20	N	3-CF <sub>3</sub>
I.21	N	4-CF <sub>3</sub>
I.22	N	2,4-F <sub>2</sub>
I.23	N	2,4-Cl <sub>2</sub>
I.24	N	3,4-Cl <sub>2</sub>
I.25	N	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.26	N	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH <sub>3</sub>
I.37	CH	3-CH <sub>3</sub>
I.38	CH	4-CH <sub>3</sub>
I.39	CH	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.40	CH	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.41	CH	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.42	CH	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.43	CH	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.44	CH	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.45	CH	2-CF <sub>3</sub>
I.46	CH	3-CF <sub>3</sub>
I.47	CH	4-CF <sub>3</sub>
I.48	CH	2,4-F <sub>2</sub>
I.49	CH	2,4-Cl <sub>2</sub>
I.50	CH	3,4-Cl <sub>2</sub>
I.51	CH	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.52	CH	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>

Оптимальними є сполуки I.12, I.23, I.32 і I.38.

Що стосується подвійних зв'язків C=Y-, C=CH або C=N, сполуки формули I-III можуть знаходитися в конфігурації E або Z (по відношенню до функції карбонової кислоти). Виходячи з цього, їх можна застосовувати в суміші за даним винаходом, у формі чистих E- або Z-ізомерів або у формі сумішей E/Z-ізомерів. Бажано використовувати суміші E/Z-ізомерів або Z-ізомеру, причому оптимальним є Z-ізомер.

Подвійні зв'язки C=N у груповань оксимового ефіру в бічному ланцюзі сполук I-III можуть знаходитися у формі чистих E- або Z-ізомерів або E/Z-ізомерних сумішей. Сполуки формул I-III можуть знаходитися як у формі сумішей ізомерів, так і у формі чистих ізомерів у сумішах за даним винаходом. З погляду їхнього застосування оптимальними є, зокрема, сполуки I-III, в яких кінцеві угруповання оксимового ефіру бічних ланцюгів мають цис-конфігурацію (OCH<sub>3</sub> до ZR').

Сполуки I-III, унаслідок їхнього основного характеру, є здатними утворювати з неорганічними або органічними кислотами або іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогенводнева кислота, така, як фторводнева, хлорводнева, бромводнева або йодводнева кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота й азотна кислота.

Як органічні кислоти можна застосовувати, наприклад, мурашину кислоту, вугільну кислоту й алканові кислоти, такі, як оцтова, трифтороцтова, трихлороцтова й пропіонова кислоти, а також гліколеву кислоту, тіоціанову кислоту, молочну кислоту, бурштинову кислоту, лимонну кислоту, бензойну кислоту, коричну

кислоту, щавлеву кислоту, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкіловими залишками з 1-20 атомами вуглецю), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві групи сульфокислот), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкільними залишками з 1-20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть один або два залишки фосфонові кислоти), причому алкільні або арильні залишки можуть нести інші замісники, наприклад, *p*-толуолсульфокислоту, саліцилову кислоту, *p*-аміносаліцилову кислоту, 2-феноксibenзойну кислоту, 2-ацетоксibenзойну кислоту тощо.

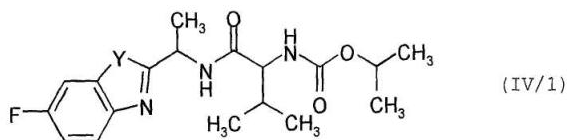
Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів другої головної групи, насамперед, кальцій і магній, третьої й четвертої головних груп, зокрема, алюміній, олово й свинець, а також 1-8 підгруп, насамперед, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк, тощо. Оптимальними є іони металів елементів підгруп четвертого періоду. Якщо необхідно, метали можуть мати різноманітну, властиву їм валентність.

Зі сполук формули IV бажано використовувати сполуки, в яких  $R^1$  означає  $C_1$ - $C_4$ алкіл (метил, етил, *n*- та *i*-пропіл і трет.-бутил),  $C_1$ - $C_4$ алкілен- $C_3$ - $C_7$ циклоалкіл,  $C_1$ - $C_4$ алкеніл (зокрема, етеніл, пропеніл і бутеніл, що, зокрема, можуть заміщатися галогеном (у бажаному варіанті хлором)), пропініл, ціанометил і метоксиметил. З  $C_1$ - $C_4$ -алкілен- $C_3$ - $C_7$ циклоалкільних замісників бажаним є, зокрема, заміщені метиленом сполуки, насамперед, метиленциклопропіл, метиленциклопентил, метиленциклогексил і метиленциклооксеніл. Бажано, щоб кільця в цих замісниках заміщалися галогеном. Оптимальним є ізопропіл.

Як замісник  $R^2$  бажано застосовувати  $C_1$ - $C_4$ алкіл (зокрема, метил, етил, ізопропіл або *n*- і- або трет.-бутил). Оптимальним є *i*-пропіл.

У бажаному варіанті замісниками  $R^3$  і  $R^4$  є водень, F, Cl, метил, етил, метокси, тіометил і *N*-метиламіно, зокрема, F або Cl.

Сполуками формули IV, які бажано застосовувати, наведено у згаданій заявці JP A 09/329384. Оптимальними є сполуки формули IV/1.



При виготовленні сумішей бажано використовувати чисті активні речовини I і II і/або III і IV, до яких можна домішувати інші активні речовини, що діють проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукподібні або нематоди, або гербіциди, рістрегулюючі активні речовини, або добрива.

Застосовуючи суміші сполук I і II і/або III і IV одночасно, комбіновано або окремо, можна з успіхом боротися з цілим рядом фітопатогенних грибів, зокрема, класів аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони діють подекуди системно, а тому можуть застосовуватися також як листяні або ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з цілим рядом грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові й гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградна лоза, декоративні рослини, цукровий очерет, а також на насінні.

Зокрема, вони придатні для боротьби з такими фітопатогенними грибами: *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових культурах, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Russinia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі й дернині, види *Ustilago* на зернових і цукровому очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуниці, овочевих, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora heliotrichoides* на пшениці та ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі й помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на жмелі й огірках, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Крім того, вони придатні для захисту матеріалів (наприклад, деревини) від таких шкідників, як *Raecium* *various*.

Сполуки I і II і/або III і IV можуть застосовуватися одночасно, а саме, комбіновано або окремо, або послідовно, причому послідовність при роздільному застосуванні, як правило, ніяк не діє на ефективність оброблення.

Зазвичай, сполуки I і II і/або III і IV застосовуються у масовому співвідношенні від 0.01:1 до 1:1, бажано від 0.03:1 до 0.5:1, зокрема, від 0.05:1 до 0.5:1 (IV:I і/або III).

Залежно від бажаного ефекту норми витрати сумішей за даним винаходом для сполук I і II і/або III становлять від 0.005 до 0.5кг/га, бажано від 0.05 до 0.5кг/га, в оптимальному варіанті від 0.05 до 0.2кг/га.

При цьому норми витрати сполук IV знаходяться в інтервалі, як правило, від 0.01 до 0.5кг/га, бажано від 0.01 до 0.1кг/га, в оптимальному варіанті від 0.005 до 0.05кг/га.

При обробленні посівного зерна норми витрати суміші становлять від 0.001 до 100г/кг, бажано від 0.01 до 50г/кг, зокрема, від 0.01 до 10г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окреме або комбіноване оброблення сполуками I і II або сумішами зі сполук I і II і/або III і IV здійснюють шляхом обприскування або обпилювання насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин або перед чи після появи сходів.

Фунгіциди синергічні суміші за даним винаходом або сполуки I і II і/або III і IV виготовляються, наприклад, у формі готових для безпосереднього обприскування розчинів, порошків або суспензій, або у формі висококонцентрованих водних, масляних або будь-яких інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних

дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, обпудрювання або гранулятив, і застосовуються шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання або поливу. В який спосіб буде здійснюватися оброблення вищенаведеними сполуками і в яких формах вони будуть при цьому використовуватися, залежить від мети застосування, але в усіх випадках повинен забезпечуватися максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за даним винаходом.

Препаративні форми одержують у відомий спосіб, наприклад, додаючи розчинники і/або наповнювачі. Крім того, до препаративних форм, як правило, додають інертні домішки, такі, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхово-активні речовини застосовуються лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лінгнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- й октадеканолей або глікольефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну або нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення й обпудрювання можна одержати, якщо змішати або подрібнити сполуки I і II, III або IV, або суміші зі сполук I і II, III або IV, із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад, покритий, просочений або гомогенний) одержують, як правило, шляхом сполучання активної(-них) речовини(-ин) із твердим наповнювачем.

Як наповнювачі або тверді носії застосовують, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болос, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, подрібнені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини й рослинні продукти, такі, як борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно й борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок тощо.

Зазвичай, препаративні форми містять від 0,1 до 95мас.%, у бажаному варіанті від 0,5 до 90мас.% сполук I і II і/або III і IV або суміші зі сполук I і II і/або III і IV. Активні речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, бажано від 95% до 100% (за спектром ЯМР або РХВТ).

При застосуванні сполук I і II і/або III і IV або сумішей відповідних препаративних фітопатогенні гриби, простір їхнього виростання (біотоп) або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення, що підлягають захисту від цих паразитів, обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, тобто роздільно застосовуючи сполуки I і II і/або III і IV. Оброблення можна проводити як перед, так і після ураження фітопатогенними грибами.

Фунгіцидну активність сумішей за даним винаходом було випробувано за допомогою нижченаведених експериментів.

Активні речовини, окремо або в комбінаціях, виготовляються у формі 10%-вої емульсії у суміші з 70мас.% циклогексанону, 20мас.% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, що змочувальний агент на базі етоксированих алкілфенолів, що діє як емульгатор і диспергатор) і 10мас.% Emulphor® EL (Emulan® EL, емульгатор на базі етоксированих жирних спиртів) і розбавляються до бажаної концентрації водою.

Оцінку здійснюють, визначаючи ураження поверхонь листів у відсотках. Ці процентні значення перераховують в ефективність. Теоретичну ефективність сумішей активних речовин розраховують за формулою Колбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] й порівнюють із фактичною ефективністю.

Формула Колбі:

$$E = \frac{x + y + z - xyz}{100}$$

Е теоретична ефективність, виражена у % від необробленого контролю, при застосуванні суміші з активних речовин А, Б і В у концентраціях а, б і в.

х ефективність, виражена у % від необробленого контролю, при застосуванні активної речовини А у концентрації а.

у ефективність, виражена у % від необробленого контролю, при застосуванні активної речовини Б у концентрації б.

z ефективність, виражена у % від необробленого контролю, при застосуванні активної речовини В у концентрації в.

Ефективність (W) визначають за формулою Аббота:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta,$$

в якій

α відповідає ураженню оброблених рослин грибами у % і

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %

При нульовій ефективності степінь ураження оброблених рослин відповідає такому ураженню необроблених контрольних рослин; коли ефективність сягає відмітки 100, це означає, що на оброблених рослинах ураження не спостерігається.

Приклад застосування 1 - Дія проти *Phytophthora infestans* на помідорах.

Листи вирощених у горщиках рослин сорту "GroBe Fleischtomate" до утворення крапель обприскували водною суспензією, виготовленою з вихідного розчину, що містив 10% активної речовини, 63% циклогексанону й 27% емульгатора. Наступного дня листи інфікували водною суспензією зооспор *Phytophthora infestans*. Після цього рослини поміщали в насичену водяною парою камеру з температурою, що знаходилася в діапазоні від 16 до 18°C Через 6 днів на необроблених інфікованих рослинах фітофтороз розвинувся настільки, що ураження можна була встановити візуально у відсотках.

Візуальні значення степеня ураження перераховують в ефективність як % від необробленого контролю. При нульовій ефективності ураження збігається з таким необробленого контролю, тоді як значення 100 свідчить про нульове ураження. Теоретичну ефективність сумішей активних речовин розраховують за формулою Колбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] й порівнюють із фактичною ефективністю.

Результати експерименту зведено в нижченаведених таблицях 2 і 3.

Таблиця 2

Порівняльні експерименти

Прим.	Активна речовина	Концентрація розчину для обприскування в млн. част.	Ефективність у % від необробленого контролю
1V	Сполука 1. 32 із табл.1	0,25	55
		0,06	10
2V	Сполука 1.38 із таблиці 1	0,25	33
		0,06	0
3V	Сполука II	0,06	10
4V	Сполука III	0,25	33
		0,06	0
5V	Сполука IV/1	0,06	21
6V	Необроблений контроль	89%-ве ураження	0

Таблиця 3

Суміші за даним винаходом

Прим.	Суміші за даним винаходом (концентрація в млн. част.)	Фактична ефективність	Розрахована ефективність*
7	0,06 1.32+0,06 IV/1	78	29
8	0,25 1.32+0,06 IV/1	94	65
9	0,06 1.38+0,06 IV/1	83	21
10	0,25 1.38+0,06 IV/1	94	47
11	0,25 II+0,06 IV/1	78	29
12	0,06 III+0,06 IV/1	83	21
13	0,25 III+0,06 IV/1	83	47

\* за формулою Колбі

Результати експериментів свідчать, що фактична ефективність у всіх випадках перевищує розраховану за формулою Колбі.