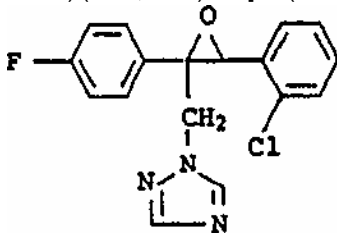


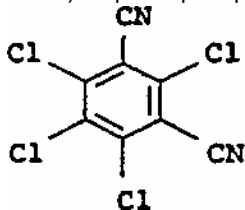
Даний винахід відноситься до фунгіцидної суміші, що містить

а) (2RS, 3SR)-1 - [3 - (2-хлорфеніл)-2.3-епокси-2 - (4-фторфеніл) пропіл] 1H-1, 2,4-триазол формули I



одну з його солей або один з його аддуктів і

б) тетрахлорізофталонітрил формули II



в синергетичне ефективній кількості.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби зі шкідливими грибами за допомогою сумішей сполук формул I і II до застосування сполуки I і сполуки II для приготування таких сумішей.

Сполука формули I, її одержання та її дія проти шкідливих грибів відомі з європейської патентної заявки EP-A 196038 та з "The Pesticide Manual", 10-е видання, вид-во The British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, 1994 - що називається надалі "Pesticide Manual" - стор. 67: BAS 480 F, запропонована загальноприйнята назва: епоксиконазол (Epoхiconazol). Також відомі сполуки формули II (загальноприйнята назва хлороталоніл (Chlorothalonil), їх одержання та їхня дія проти шкідливих грибів (пор. "Pesticide Manual", стор. 193).

З урахуванням необхідності зниження застосовуваних кількостей відомих сполук і розширення спектра дії відомих сполук I і II в основу даного винаходу було покладено завдання одержати суміші, котрі при зниженні загальної кількості застосовуваних для обробки діючих речовин могли б забезпечити підвищення ефекту їхньої дії проти шкідливих грибів (синергетичні суміші).

Відповідно до цього завдання був розроблений склад суміші, визначення якої наведено вище. Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме, спільному або роздільному застосуванні сполуки I і сполуки II або при послідовному застосуванні сполуки I і сполуки II можна істотно підвищити ефективність боротьби проти шкідливих грибів, ніж цього можна досягти при роздільному застосуванні тільки сполук I або II без їхньої взаємодії.

Сполука формули I в силу основного характеру 1,2, 4-триазольного кільця володіє спроможністю утворювати з неорганічними або органічними кислотами або з іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводневі кислоти, такі, як фтористий водень, хлористий водень, бромистий водень і йодистий водень, а також сірчана кислота, фосфорна кислота і азотна кислота.

Як органічні кислоти можуть розглядатися серед інших, наприклад, мурашина кислота, і алканові кислоти, такі, як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота і пропіонова кислота, а також гліколева кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, шавлева кислота, алкілсульфонові кислоти (сульфокислоти з прямоланцюжковими або розгалуженими алкільними залишками з 1 - 20 атомами вуглецю), арилсульфонові кислоти або арилдисульфонові кислоти (ароматичні залишки, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві сульфокислотні групи), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з прямоланцюжковими або розгалуженими алкільними залишками з 1-20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні залишки, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві фосфорокислотні групи), причому алкільні, відповідно арильні залишки, можуть нести ще й інші замісники, як, наприклад, п-толуолсульфорова кислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т. д.

Як іони металів можуть розглядатися передусім іони елементів з першої по восьму побічних підгруп, передусім хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку, і поряд з ними другої головної групи, передусім кальцію і магнію, третьої і четвертої головних груп, передусім алюмінію, олова і свинцю. При цьому метали можуть бути представлені з різною, відповідною їм валентністю.

При приготуванні сумішей доцільно застосовувати чисті діючі речовини формул I і II, до яких при необхідності можна домішувати інші діючі речовини, ефективні проти шкідливих грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди, або також гербіцидні чи регулюючі ріст діючі речовини або добрива.

Суміші зі сполук формул I і II, відповідно одночасне спільне або роздільне застосування сполук I і II відрізняються винятково високою ефективністю проти широкого спектра фітопатогенних грибів, передусім з класу Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten і Deuteromyceten. Вони мають частково системну дію і можуть тому застосовуватися як фунгіциди для обробки листя і як ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають для боротьби з численними грибами, що уражають різноманітні культурні рослини, такі, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огірки, бобові і гарбузові), ячмінь, трави, овес, кофе, кукурудза, плодово-ягідні культури, рис, жито, соя, виноград, пшениця, декоративні рослини, цукрова тростина, а також уражаючими насіння багатьох культур.

В першу чергу вони придатні для боротьби з наступним фітопатогенними грибами: *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових, *Erysiphe cichoracearum* та *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Puccinia* на зернових, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, види *Ustilago* на зернових і цукровій тростині, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Rhynchosporium secalis* в зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіпа гниль) на суниці і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на земляному горіци, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці і ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Alternaria* на овочевих і плодівих культурах, а також види *Fusarium* і *Verticillium* на різноманітних культурах.

Крім того, вони можуть застосовуватися для захисту матеріалів (наприклад, для захисту деревини), зокрема від ураження грибом *Raesciomycetes variotii*.

Сполуки формул I і II можуть застосовуватися для одночасної обробки спільно або роздільно або для послідовної обробки, причому послідовність такого роздільного застосування зазначених сполук в принципі не справляє ніякого впливу на позитивний кінцевий результат.

Сполуки формул I і II застосовують звичайно у співвідношенні за масою в межах від 10 : 1 до 0.05 : 1, більш прийнятне від 5 : 1 до 0.1 : 1, насамперед від 3 : 1 до 0.2 : 1.

Застосовані кількості сумішей згідно з винаходом в залежності від того, який ефект хочуть одержати, становлять від 0.01 до 3кг/га, більш прийнятне від 0.1 до 1.5кг/га, насамперед від 0.1 до 1.0кг/га. Для сполук формули I норми витрати складають при цьому 0.01 - 0.5кг/га, більш прийнятне 0.05 - 0.5кг/га, насамперед 0.05 - 0.4кг/га. Сполуки формули II застосовують відповідно в кількості 0.01 - 2.0кг/га, більш прийнятне 0.05 - 1.0кг/га, насамперед 0.05 - 0.5кг/га.

При обробці насінного матеріалу норми витрати суміші становлять, як правило, від 0.001 до 50г/кг насіння, більш прийнятне від 0.01 до 10г/кг, насамперед від 0.01 до 8г/кг.

При необхідності боротьби з фітопатогенними шкідливими грибами, що уражають рослини, роздільно або спільну обробку сполуками формул I і II або сумішами сполук I, II здійснюють обприскуванням або обпилюванням насіння, рослин або ґрунту, причому цю обробку проводять до чи після посіву рослин або до чи після сходження рослин.

З фунгіцидних синергетичних сумішей згідно з винаходом, відповідно зі сполук формул I і II можуть приготровлюватися, наприклад, призначені для безпосереднього обприскування розчини, порошки і суспензії або висококонцентровані водні, масляні або будь-які інші суспензії, дисперсії, емульсії, масляні дисперсії, пасти, препарати для обпилювання, для облудрювання або грануляти, які застосовують для обробки найрізноманітнішими методами, такими, як обприскування, дрібнокрапельне обприскування, обпилювання, облудрювання або полив. Технологія обробки і форми, що використовуються, залежать від мети застосування, але в усіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл суміші за винаходом.

Композиції готують за звичайною методикою, наприклад, доданням розчинників і/або наповнювачів. Звичайно в композиції вводять добавки інертних допоміжних засобів, таких, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхово-активні речовини можуть використовуватися солі лужних і лужноземельних металів і амонієві солі ароматичних сульфонових кислот, наприклад, лігнінсульфенової кислоти, фенолсульфенової кислоти, нафталінсульфенової кислоти і дибутілнафталінсульфенової кислоти, а також жирних кислот, алкіл- та алкіларил- сульфонати, алкілсульфати, лаурилефірсульфати, сульфати жирних спиртів, а також солі сульфатованих гекса -, гепта - і октадеканолів або гліколевих ефірів жирних спиртів, продукти конденсації сульфованого нафталіну і його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфонових кислот з фенолом і формальдегідом, поліоксидетиленоктилфеноловий ефір, етоксирований ізооктил -, октил - або нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати жирного спирту і етиленоксиду, етоксирована рицинова олія, простий поліоксидетиленалкиловий ефір або поліоксипропілен, ацетат полігліколевого ефіру лаурилового спирту, складні сорбітові ефіри, відпрацьований лігнінсульфатний луг або метилцелюлоза.

Порошкові препарати, препарати для обпилювання та облудрювання можуть виготовлятися шляхом змішування або спільного подрібнення сполук I або II або суміші сполук формул I і II з твердим наповнювачем.

Грануляти, наприклад, грануляти в оболонці, імпрегновані грануляти або гомогенні грануляти звичайно одержують зв'язуванням діючої речовини або діючих речовин з твердим наповнювачем. Як наповнювачі, відповідно тверді носії можуть використовуватися, наприклад, мінеральні ґрунти, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, кізельгури, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомовий ґрунт, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, подрібнені синтетичні речовини, а також добрива, як, наприклад, сульфат амонію, фосфат амонію, нітрат амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як борошно зернових, борошно з деревної кори, деревне борошно і борошно з горіхової шкарлупи, целюлозні порошки або інші тверді наповнювачі.

Композиції містять, як правило, від 0.1 до 95 мас.%, більш прийнятне від 0.5 до 90 мас.% однієї зі сполук формул I або II, відповідно суміші зі сполук I і II. Діючі речовини застосовують при цьому зі ступенем чистоти 90 - 100%, більш прийнятне 95 - 100% (згідно зі спектром ЯМР або ЖХВР).

Принцип застосування сполук формул I або II, відповідно їхніх сумішей або відповідних композицій полягає в тому, що шкідливі гриби, а також рослини, насіння, ґрунт, площі, матеріали або приміщення, що потребують захисту від ураження грибами, обробляють фунгіцидним ефективною кількістю суміші або відповідною кількістю сполук I і II, використовуючи останні для роздільної обробки. Таку обробку можна проводити як до, так і після ураження шкідливими грибами.

Приклад по застосуванню

Ефективність проти *Botrytis cinerea* (сіра гниль)

З діючих речовин роздільно або спільно приготувляли 10%-ну емульсію в суміші з 70мас.% циклогексанону, 20мас.% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, змочуючий агент з емульгувальною та диспергувальною дією на основі етоксированих алкілфенолів) і 10мас.% Emulphor® EL (Emulan® EL, емульгатор на основі етоксированих жирних спиртів) і розбавляли водою відповідно до потрібної концентрації.

Сіявці стручкового перцю сорту "Neusiedler Ideal Elite" на стадії повного розвитку 4 - 5 листків інтенсивно, до з'явлення крапель, обприскували водною суспензією, що містить 80мас.% діючої речовини і 20мас.% емульгатора (розрахунок за сухою субстанцією). Після висихання обприскувальної вологи рослини обробляли зависсю конідій гриба *Botrytis cinerea* і при температурі 22 - 24° С вміщували в камеру з високою вологістю повітря. По закінченні 5 днів захворювання на необроблених контрольних рослинах досягло такого ступеня, що утворені на листях некротичні плями вкривали їхню більшу частину.

Для оцінки результатів на основі виявлених візуально показників ступеня ураження поверхні листя з метою визначення у відсотках цього ступеня шляхом відповідного перерахунку визначали (фактично) коефіцієнти корисної дії у порівнянні з необробленим контролем.

Очікувані згідно з теоретичними розрахунками коефіцієнти корисної дії діючих речовин визначали за формулою Колбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20 - 22 (1967)] і порівнювали з фактичними коефіцієнтами корисної дії.

Формула Колбі:

$$E = x + y - x \cdot y / 100,$$

де

Е означає очікуваний коефіцієнт корисної дії, виражений в % по відношенню до необробленого контролю, при використанні суміші з діючих речовин А та В в концентраціях а та b;

х означає коефіцієнт корисної дії, виражений в % по відношенню до необробленого контролю, при використанні діючої речовини А в концентрації а;

у означає коефіцієнт корисної дії, виражений в % по відношенню до необробленого контролю, при використанні діючої речовини В в концентрації b.

При коефіцієнті корисної дії 0 ступінь ураження оброблених рослин відповідає цьому показнику на необроблених контрольних рослинах; при коефіцієнті корисної дії 100 ураження оброблених рослин було відсутнім.

Результати дослідів (необроблений контроль: ступінь ураження 100%):

Таблиця 1

Діюча речовина	Концентрація діючих речовин в розчині для обприскування [част./млн]	Коефіцієнт корисної дії в % на необробленому контролі
I: епоксиконазол	6	50
	3	40
	1.5	10
II : хлороталоніл	50	0
	12.5	0
	6	0
	3	0

Таблиця 2

Суміші зі сполук I +11 [співвідношення]	Фактичний КПД	Очікуваний КПД*
6+6 [1:1]	72	50
3+3 [1: 1]	70	40
6.25+50 [1:8]	92	50
1.5+12.5 [1:8]	70	10

*Розрахований за формулою Колбі.

Результати дослідів показують, що фактичний коефіцієнт корисної дії при всіх співвідношеннях компонентів в суміші вище у порівнянні з коефіцієнтом корисної дії, розрахованим за формулою Колбі.