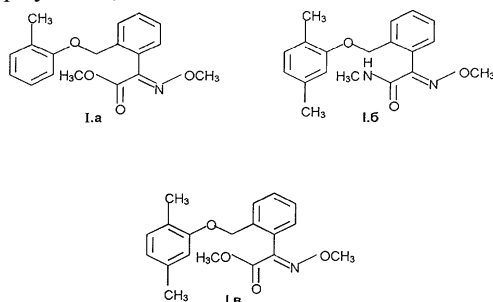


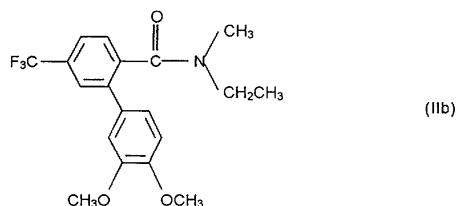
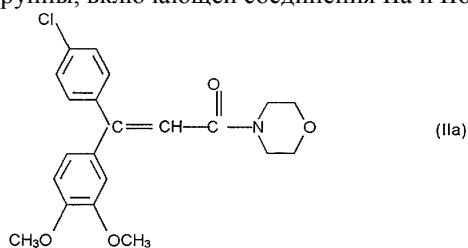
Настоящее изобретение относится к фунгицидной смеси, которая содержит в синергитически эффективном количестве

а) производное фенол-бензильного эфира формулы I.a, I.б или I.в



а также

б) амид карбоновой кислоты II, выбранный из группы, включающей соединения II.a и II.б



Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с фитопатогенными грибами смесями соединений I (I.a, I.б, соответственно, II.a) и II (II.a, соответственно, II.б) и к применению соединения I и соединения II для получения подобных смесей.

Соединения формулы I, их получение и их активность против фитопатогенных грибов известны из литературных источников (EP-A 253213, EP-A 254426; EP-A 398692).

Также известны амиды карбоновой кислоты II [II.a: общепринятое название: диметоморф, Dimethomorph, EP-A 120321; II.б: предл. название: флуметофен, Flumetover, AGROW Nr. 243, 22 (1995)], их получение и их активность против фитопатогенных грибов.

Принимая во внимание снижение норм расхода и расширение спектра действия известных соединений, в основу настоящего изобретения положена задача разработки смесей, которые наряду со сниженным общим количеством применяемых действующих веществ обладают более высокой активностью против фитопатогенных грибов (смеси с синергитическим эффектом).

В соответствии с этим были разработаны вышеуказанные смеси. Кроме того, было установлено, что при одновременном, а именно совместном или раздельном применении соединения I и соединения II или при последовательном применении соединения I и соединения II борьба с фитопатогенными грибами эффективнее, чем при применении соединений по отдельности.

Соединения I и II вследствие их основного характера в состоянии образовывать соли или аддукты с неорганическими или органическими кислотами или ионами металлов.

Примерами неорганических кислот являются галогеноводородная кислота, такая как фтороводородная, хлороводородная, бромоводородная или фтороводородная кислоты, серная кислота, фосфорная кислота и азотная кислота.

В качестве органических кислот пригодны, например, муравьиная кислота, угольная кислота и алкановые кислоты, такие как уксусная, трифторуксусная, трихлоруксусная и пропионовая кислоты, а также гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота, коричная кислота, щавелевая кислота, алкилсульфокислоты (сульфокислоты с линейными или разветвленными алкиловыми радикалами с 1 до 20 атомами углерода), арилсульфокислоты или арилдисульфокислоты (ароматические радикалы, такие как фенил и нафтил, которые несут одну или две группы сульфокислот), алкилфосфоновые кислоты (фосфоновые кислоты с линейными или разветвленными алкильными радикалами с 1 до 20 атомами углерода), арилфосфоновые кислоты или арилдифосфоновые кислоты (ароматические радикалы, такие как фенил и нафтил, которые несут один или два радикала фосфоновой кислоты), причем алкильные, соответственно, арильные радикалы могут нести другие заместители, например, п-толуолсульфокислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-феноксibenзойная кислота, 2-ацетоксibenзойная кислота и т.п.

В качестве ионов металлов пригодны, в частности, ионы элементов второй главной группы, прежде всего, кальций и магний, третьей и четвертой главных групп, в частности, алюминий, олово и свинец, а также первой до восьмой подгрупп, прежде всего, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, и т.п. Металлы могут иметься при необходимости с различной, присущей им валентностью.

При получении смесей применяют предпочтительно чистые действующие вещества I и II, к которым можно примешивать другие действующие вещества против фитопатогенных грибов или против других вредителей, таких как насекомые, паукообразные или нематоды или же гербицидные или росторегулирующие действующие вещества или удобрения.

Смеси из соединений I и II, соответственно, соединения I и II, применяемые одновременно, совместно или отдельно, отличаются прекрасным действием против широкого спектра фитопатогенных грибов, в частности, из класса аскомицетов, базидиомицетов, фикомицетов и дейтеромицетов. Они могут иметь частично системную активность и поэтому могут применяться также и как листовые и как почвенные фунгициды.

Особое значение они имеют при борьбе со множеством грибов на различных культурных растениях, таких как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцовые, бобовые, томаты, картофель и тыквенные культуры), ячмень, дернина, овес, банановые, кофе, кукуруза, фруктовые, рис, рожь, соя, пшеница, виноградные лозы, декоративные растения, сахарный тростник, а также множество семян.

В частности, они пригодны для борьбы со следующими фитопатогенными грибами: *Erysiphe graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых культурах, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблоневых, *Uncinula necator* на виноградной лозе, виды *Russinia* на зерновых культурах, виды *Rhizoctonia* на хлопчатнике, рисе и дренине, *Ustilago*-Arten на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоневых, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria nodorum* на пшенице, *Botrytis cinerea* (серая гниль) на клубнике, овощных, декоративных растениях и виноградной лозе, *Cercospora arachidicola* на арахисе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на виноградной лозе, виды *Pseudoperonospora* на хмеле и огурцах, виды *Alternaria* на овощных и фруктовых культурах, виды *Mycosphaerella* на бананах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium*.

Кроме того, они пригодны для защиты материалов (например, защиты древесины), например против *Raecilomyces variotii*.

Соединения I и II могут вноситься одновременно, а именно совместно или раздельно, или последовательно друг за другом, причем последовательность при раздельном применении в общем не оказывает влияния на эффективность обработки.

Соединения I и II обычно применяются в весовом соотношении от 20:1 до 0,005:1, предпочтительно от 10:1 до 0,01:1, в частности от 5:1 до 0,2:1.

Нормы расхода смесей по изобретению составляют, прежде всего на сельскохозяйственных культурах, в зависимости от желаемого эффекта составляют от 0,01 до 8 кг/га, предпочтительно 0,1 до 5 кг/га, в частности 0,5 до 3,0 кг/га.

При этом нормы расхода соединений I составляют от 0,01 до 0,5 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 0,5 кг/га, в частности 0,05 до 0,3 кг/га.

Нормы расхода соединений II составляют от 0,005 до 1 кг/га, предпочтительно от 0,1 до 0,5 кг/га, в частности 0,1 до 0,3 кг/га.

При обработке посевного зерна применяют нормы расхода смеси от 0,001 до 250 г/кг посевного зерна, предпочтительно 0,1 до 100 г/кг, в частности 0,01 до 50 г/кг.

При борьбе с фитопатогенными грибами на растениях отдельную или совместную обработку соединениями I и II или смесями из соединений I и II производят путем опрыскивания или опыления семян, растений или почвы перед или после посева растений или перед или после всхода растений.

Фунгицидные синергитические смеси по изобретению, соответственно соединения I и II могут приготавливаться, например, в форме предназначенных для непосредственного опрыскиваемых растворов, порошков или суспензий или в форме высококонцентрированных водных, масляных или каких-либо других суспензий, дисперсий, эмульсий, масляных дисперсий, паст, препаратов для опыливания, препаратов для опудривания или гранулятов и могут применяться путем опрыскивания, мелкокапельного опрыскивания, опыливания, опудривания или полива. Технология обработки и используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение смесей по изобретению.

Препаративные формы получают известным образом, например, добавкой растворителей и/или наполнителей. К препаративным формам примешивают обычно инертные добавки, такие как эмульгаторы или диспергаторы.

В качестве поверхностно-активных веществ пригодны щелочные, щелочно-земельные, аммониевые соли ароматических сульфокислот, например, лингнинсульфокислоты, фенолсульфокислоты, нафталинсульфокислоты, дибутилнафталинсульфокислоты, а также кислот жирного ряда, алкилсульфонатов и алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, лаурилэфирсульфатов и сульфатов спиртов жирного ряда, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов или гликольэфиров спирта жирного ряда, продукты конденсации сульфонируемого нафталина или его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфокислот с фенолом или формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфенольный эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенол- или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты окиси этилена спирта жирного ряда, этоксилированное касторовое масло, полиоксиэтиленалкиловый эфир

или полиоксипропилен, полигликольэфирный ацетат лауриловых спиртов, сложный эфир сорбита, лигнинсульфитные отработанные щелочи или метилцеллюлоза.

Порошок, препарат для распыления и опудривания можно получить посредством смешения или совместного размола соединений I и II или смесей из соединений I и II с твердым наполнителем.

Гранулят (например покрытый, пропитанный или гомогенный) получают обычно посредством соединения действующего вещества или действующих веществ с твердым наполнителем.

В качестве наполнителей, соответственно, твердых носителей служат, например, минеральные земли, такие как силикагель, кремниевые кислоты, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лёсс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния, размолотые пластмассы, а также такие удобрения, как сульфаты аммония, фосфаты аммония, нитраты аммония, мочевины и растительные продукты, такие как например мука зерновых культур, мука древесной коры, древесная мука и мука ореховой скорлупы, целлюлозный порошок или другие твердые наполнители.

Готовые препаративные формы содержат в общем от 0,1 до 95 мас.% предпочтительно от 0,5 до 90 мас.% соединений I или II, соответственно, смеси из соединений I и II. Действующие вещества применяются при этом с чистотой от 90% до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (по спектру ЯМР или ЖХВК).

Применение соединений I или II, смесей или соответствующих препаративных форм осуществляется таким образом, что фитопатогенные грибы, их ространство произрастания (биотоп) или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают фунгицидно эффективным количеством смеси, соответственно соединениями I и II при раздельном внесении. Обработка может осуществляться перед или после поражения фитопатогенными грибами.

Обработка может осуществляться перед или после поражения фитопатогенными грибами.

Пример применения

Синергитическая эффективность смесей по изобретению можно показать на следующих опытах:

Действующие вещества готовятся отдельно или совместно как 10%-ная эмульсия в смеси из 63 мас.% циклогексанона и 27 мас.% и в соответствии с желаемой концентрацией разбавляют водой.

Пример применения 1 - эффективность против *Phytophthora infestans* на томатах

Листья выращенных в горшках растений сорта "Grobe Fleischtomate" (крупные мясистые томаты) опрыскивали до образования капель

водной суспензией, приготовленной из исходного раствора, содержащего 10% действующего вещества, 63% циклогексанона и 27% эмульгатора. На следующий день листья инфицировали водной суспензией зооспор *Phytophthora infestans*. После этого растения ставили в насыщенную водяным паром камеру при температуре между 16 и 18°C. Через 6 дней на необработанных, однако, инфицированных растениях фитофтороз развился настолько сильно, что поражение можно было установить визуально в %.

Оценку производили путем определения пораженных поверхностей листьев в процентах. Эти процентные значения пересчитывали в эффективность. Эффективность (W) определяли по формуле Аббота

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

в которой

α соответствует поражению грибами обработанных растений в % и

β соответствует поражению грибами необработанных (контрольных) растений в %.

При эффективности, равной 0, поражение обработанных растений соответствует эффективности необработанных растений; при эффективности, равной 100, обработанные растения не имели поражения.

Ожидаемая эффективность смесей действующего вещества определяли по формуле Колби [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] и сравнивали с установленной эффективностью.

Формула Колби

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

E - ожидаемая эффективность, выраженная в % необработанного контрольного растения, при применении смеси из действующих веществ A и B с концентрациями a и b;

x - эффективность, выраженная в % необработанных растений, при применении действующего вещества A с концентрацией a;

y - эффективность, выраженная в % необработанных растений, при применении действующего вещества B с концентрацией b.

Результаты можно видеть в нижеследующих таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Пример	Действующее вещество	Концентрация действующего вещества в растворе для опрыскивания в част./млн	Эффективность в % необработанного контроля
1V	Контроль (необработанный)	(100% поражение)	0
2V	Ia	1.25 0.31	20 0
3V	Ib	0.08	0
4V	IIa = диметоморф	1.25 0.31 0.08	80 40 40
5V	IIb = флуметовер	1.25 0.31 0.08	10 0 0

Таблица 2

Смеси по изобретению	Наблюдаемая эффективность	Рассчитанная эффективность ^{*)}
1,25 част./млн Ia + 1,25 част./млн IIa (смесь 1:1)	95	84
0,31 част./млн Ia + 0,31 част./млн IIa (смесь 1:1)	70	40
1,25 част./млн Ia + 1,25 част./млн IIб (смесь 1:1)	75	28
0,31 част./млн Ia + 0,31 част./млн IIб (смесь 1:1)	40	0
0,08 част./млн Ib + 0,08 част./млн IIa (смесь 1:1)	90	76
0,08 част./млн Ib + 0,08 част./млн IIб (смесь 1:1)	95	60

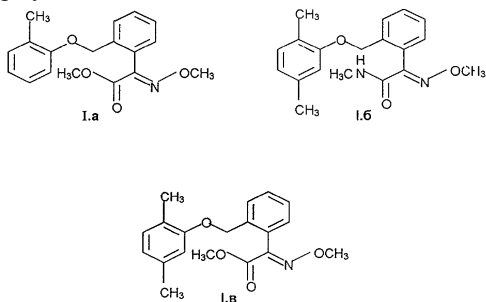
^{*)} рассчитана по формуле Колби

Из результатов опытов следует, что наблюдаемая эффективность во всех соотношениях смеси выше, чем рассчитанная по формуле Колби эффективность.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

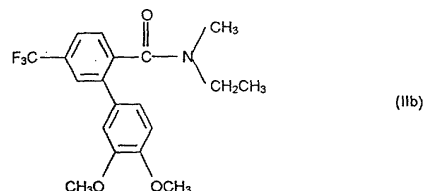
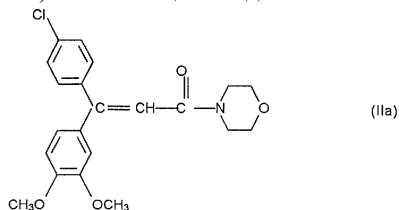
1. Фунгицидная смесь, содержащая в синергитически эффективном количестве

а) производное фенилбензильного эфира формулы Ia, Ib или Iв



а также

б) амид карбоновой кислоты II, выбранный из группы, включающей соединения IIa и IIб



2. Фунгицидная смесь по п.1, содержащая амид карбоновой кислоты IIa.

3. Фунгицидная смесь по п.1, содержащая амид карбоновой кислоты IIб.

4. Фунгицидная смесь по п.1, отличающаяся тем, что весовое соотношение соединения I и соединения II составляет от 20:1 до 0,1:2.

5. Способ борьбы с фитопатогенными грибами, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают соединением I по п.1 и соединением II по п.1.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что соединение I по п.1 и соединение II по п.1 вносят одновременно совместно или раздельно или последовательно.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают соединением I по п.1 в количестве от 0,01 до 0,5 кг/га.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают соединением II по п.1 в количестве от 0,05 до 1 кг/га.

9. Применение соединения I по п.1 для получения фунгицидно-активной синергитической смеси по п.1.

10. Применение соединения II по п.1 для получения фунгицидно-активной синергитической смеси по п.1.

11. Средство по п.1, состоящее из двух частей, причем одна часть содержит соединение формулы I по п.1 в твердом или жидком носителе и другая часть содержит соединение формулы II по п.1 в твердом или жидком носителе.

