

Настоящее изобретение относится к фунгицидным смесям, содержащим в качестве активных компонентов

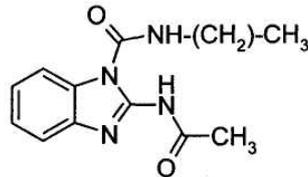
1) производное триазолопиримидина формулы I



I

и

2) беномил формулы II



II

в синергически эффективном количестве.

Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с патогенными грибами смесями соединения I с соединением II и к применению соединения I с соединением II для получения подобных смесей, а также к средствам, содержащим эти смеси.

Соединение формулы I, 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5- $\alpha$ ]пиримидин, его получение и его действие против патогенных грибов известны из литературных источников (WO 98/46607).

Смеси производных триазолопиримидинов с беномилом в общем известны из EP-A 988790. Соединение I включено в общее содержание этого документа, однако специально в нем не упоминается. Поэтому комбинация соединения I с беномилом является новой.

Соединение II, бутиламин 2-ацетиламинобензоимидазол-1-карбоновой кислоты, его получение и его действие против патогенных грибов также известны из литературных источников (см. US 3631176; общепринятое наименование: Benomyl (беномил)).

Описанные в EP-A 988790 синергические смеси триазолопиримидинов применяются в качестве фунгицидов против различных болезней на зерновых, плодовых и овощных культурах, в особенности, против мучнистой росы на пшенице и плесневидной серой гнили на яблонях. Однако фунгицидное действие этих смесей против патогенных грибов из класса Oomyceten оставляет желать лучшего.

Биологическое действие Oomyceten четко отклоняется от действия Ascomyceten, Deuteromyceten и Basidiomyceten, так как Oomyceten имеют сродство скорее с водорослям, чем с грибам. Поэтому знания о фунгицидной активности действующих веществ против таких "настоящих" грибов, как Ascomyceten, Deuteromyceten, и Basidiomyceten только с большими ограничениями переносимы на Oomyceten.

Oomyceten вызывают экономически значительный вред на различных культурных растениях. Во многих регионах инфекции, вызванные *Phytophthora infestans* при выращивании картофеля и томатов, представляют собой самые значительные болезни растений. При выращивании винограда значительный вред приносят болезни, вызванные *Rebenperonospora*.

Имеется постоянная потребность в новых средствах против Oomyceten в сельском хозяйстве, так как патогенные грибы уже развили расширенную стойкость против эстаблированных на рынке продуктов, таких как металаксил или подобные действующие вещества.

При учете эффективного обращения со стойкостью и эффективной борьбы с патогенными грибами из класса Oomyceten при по возможности малых нормах расхода в основу настоящего изобретения была положена задача разработки смесей, которые при по возможности малых общих количествах расходующих действующих веществ проявляют достаточное действие против патогенных грибов.

В соответствие с этим были разработаны вышеприведенные смеси. Кроме того, было установлено, что при одновременном совместном или раздельном применении соединения I и соединения II или при последовательном применении соединений I и соединения II можно лучше бороться с Oomyceten чем отдельными соединениями (синергические смеси).

Предпочтительно при изготовлении смесей применяют чистые действующие вещества I и II, к которым по потребности можно примешивать другие действующие вещества против патогенных грибов или других вредителей, таких как насекомые, пауковые или нематоды, или гербицидные или росторегулирующие действующие вещества или удобрения.

В качестве других действующих веществ в вышеупомянутом смысле пригодны в особенности действующие вещества, выбранные из группы, включающей

ацилаланины, такие как беналаксил, металаксил, офураце, оксадиксил,

производные амина, такие как альдиморф, додин, додеморф, фенпропиморф, фенпропидин, гуазатин, иминоктадин, спироксамин, тридеморф,

анилинопиримидины, такие как пиримитенал, мепанипирим или циродинил,

антибиотики, такие как циклогексимид, гризеофульвин, казугамицин, натамицин, полиоксин или стрептомицин,

азолы, такие как битертанол, бромоконазол, ципроконазол, дифенокконазол, динитроконазол, эпосиконазол, фенбуконазол, флуквиконазол, флузилазол, гексаконазол, имазаил, метконазол, миклобутанол, пенконазол, пропиконазол, прохлорац, протиокконазол, тебуконазол, триадимефон, триадименол, трифлумизол, тритиконазол,

дикарбоксимиды, такие как ипродион, миклозолин, процимидон, винклозолин,

дитиокарбаматы, такие как фербам, набам, манев, манкозеб, метам, метирам, пропиенеб, поликарбамат, тирам, зирам, зинеб,

гетероциклические соединения, такие как анилазин, беномил, боскалид, карбендазим, карбоксин, оксикарбоксин, циазофамид, дазомет, дитианон, фамоксадон, фенамидон, фенаримол, фуберидазол, флутолинил, фураметпир, изопропиолан, мепронил, нуаримол, пробеназол, проквиназид, пирифенокс, пироквинон, квиноксифен, сильтиофам, тиабендазол, тифлузамид, тиофанатметил, тиадинил, трициклазол, трифорин,

медьсодержащие фунгициды, такие как бордосская жидкость, ацетат меди, оксихлорид меди, основной сульфат меди,

нитрофениловые производные, такие как бинапакрил, динокап, динобутон, нитрофтализопропил,

фенилпирролы, такие как фенпиклонил или флудиоксонил,

сера,

прочие фунгициды, такие как ацибензолар-S-метил, бентиаваликарб, карпропамид, хлороталонил, цифлufenамид, цимоксанил, дазомет, дикломезин, диколцимет, диэтофенкарб, эдифенфос, этабоксам, фенгексамид, фентинацетат, феноксанил, феримзон, флуазилам, фосетил, фосетил алюминий, ипрофаликарб, гексахлорбензол, метрафенон, пенцикурон, пропамокарб, фталид, толоклофосметил, квинтоцен, зоксамид,

стробилурины, такие как азоксистробин, димоксистробин, флуоксистробин, крезоксимметил, метоминостробин, орисастробин, пикоксистробин, пиракlostробин или трифлуксистробин,

производные сульфеновой кислоты, такие как каптафол, каптан, дихлорфлуанид, фолпет, толилфлуанид,

амиды коричной кислоты и аналоги, такие как диметоморф, флуметовер или флуморф.

При одной форме выполнения смесей согласно изобретению к соединениям I и II примешивается другой гербицид III или два гербицида III и IV.

Смеси соединений I и II с компонентом III являются предпочтительными. Особенно предпочтительны смеси соединений I и II.

Смеси соединения I и соединения II, соответственно одновременное совместное и раздельное применение соединения I и соединения II отличаются прекрасным действием против фитопатогенных грибов из класса Oomyceten, в частности против *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, а также *Plasmopara viticola* на винограде. Они являются частично системически действующими и могут применяться при защите растений как листовые или почвенные фунгициды.

Особое значение они имеют при борьбе с Oomyceten на различных культурных растениях, таких как овощные (например, огурцовые, бобовые и тыквенные растения), картофель, томаты, виноградные лозы и соответствующие семена.

В особенности они пригодны для борьбы с фитофторозом на томатах и картофеле, вызванном *Phytophthora infestans*, а также с ложной мучнистой росой на виноградных лозах (переноспорой виноградных лоз), вызванной *Plasmopara viticola*.

Кроме того, комбинация соединений I и II согласно изобретению пригодна для борьбы с другими патогенами, как например, с видами *Septoria* и *Russinia* на зерновых и видами *Alternaria* и *Botrytis* на овощных, плодовых и винограде.

Соединение I и соединение II могут применяться одновременно совместно или по отдельности последовательно друг за другом, причем порядок при отдельном применении в общем не оказывает влияния на успех применения.

Соединение I и соединения II обычно применяются в весовом соотношении от 100:1 до 1:100, предпочтительно 10:1 до 1:50, в особенности 5:1 до 1:20.

Компоненты III и IV примешиваются в случае необходимости в соотношении от 20:1 до 1:20 к соединению I.

Нормы расхода смесей согласно изобретению в зависимости от вида соединения и желаемого эффекта составляют от 5 до 2000 г/га, предпочтительно, от 50 до 1500 г/га, в особенности, от 50 до 750 г/га.

Нормы расхода соединения I составляют, как правило, от 1 до 1000 г/га, предпочтительно от 10 до 750 г/га, в особенности от 20 до 500 г/га.

Нормы расхода соединения II составляют, как правило, от 1 до 1000 г/га, предпочтительно от 10 до

750 г/га, в особенности от 20 до 500 г/га.

Нормы расхода соединения II составляют, как правило, 1 до 1000 г/га, предпочтительно от 10 до 750 г/га, в особенности от 20 до 500 г/га.

При обработке посевного материала в общем нормы расхода смеси составляют от 1 до 1000 г/100 кг посевного зерна, предпочтительно от 1 до 200 г/100 кг, в особенности от 5 до 100 г/100 кг.

Способ борьбы с патогенными грибами осуществляют посредством отдельного или совместного применения соединения I и соединения II или смеси из соединения I и соединения II посредством опрыскивания или тонкого опрыскивания семян, растений или почвы перед, или перед или после высева растений, или перед или после всхода растений.

Смеси согласно изобретению, соответственно, соединения I и II могут переводиться в обычные композиции, например растворы, эмульсии, суспензии, порошки, тонкие порошки, пасты и грануляты. Форма применения ориентируется на цель применения. Она в любом случае должна обеспечивать тонкое и равномерное распределение соединения согласно изобретению.

Композиции согласно изобретению приготавливаются известным образом, например разбавлением действующего вещества растворителями и/или наполнителями, по желанию с применением эмульгаторов и диспергаторов.

В качестве растворителей/вспомогательных агентов пригодны в основном вода, ароматические растворители (например, продукты Solvesso, ксилол), парафины (например, фракции сырой нефти), спирты (например, метанол, бутанол, пентанол, бензиловый спирт), кетоны (например, циклогексанон, гамма-бутриолактон), пирролидоны (N-метилпирролидон, N-октилпирролидон), ацетаты (гликольдиацетат), гликоли, амиды диметиловых кислот жирного ряда, кислоты жирного ряда и сложные эфиры кислот жирного ряда. В принципе могут применяться также и смеси растворителей.

Наполнители, такие как природные горные породы (например, каолины, глинозем, тальк, мел) и синтетические горные породы (например, высокодисперсная кремниевая кислота, силикаты); эмульгаторы, такие как неионогенные и анионные эмульгаторы (например, простые эфиры полиоксиэтиленовых спиртов жирного ряда, алкилсульфонаты и арилсульфонаты) и диспергаторы, такие лигнинсульфитные обработанные щелочи или метилцеллюлоза.

В качестве поверхностно-активных веществ пригодны щелочные, щелочно-земельные, аммониевые соли лигнинсульфо-кислоты, фенолсульфо-кислоты, нафталинсульфо-кислоты, дибутилнафталинсульфо-кислоты, алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, алкилсульфаты, сульфаты спиртов жирного ряда, жирные кислоты и сульфатированные гликолевые эфиры спиртов жирного ряда, далее продукты конденсации сульфонируемого нафталина или его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфо-кислоты с фенолом или формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфенольный эфир, этоксилированный изооктилфенол, октилфенол, нонилфенол, алкилфенолполигликолевый эфир, трибутилфенилполигликолевый эфир, тристерилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, конденсаты этиленоксида спирта жирного ряда, этоксилированное касторовое масло, полиоксиэтиленалкиловый эфир или полиоксипропилен, полигликольэфирный ацетат лауриловых спиртов, сложный эфир сорбита, лигнинсульфитные обработанные щелочи или метилцеллюлоза.

Для получения непосредственно распыливаемых растворов, эмульсий, паст или масляных дисперсий пригодны фракции минеральных масел от средней до высокой точек кипения, такие как керосин или дизельное масло, далее каменноугольные масла, а также масла растительного или животного происхождения, алифатические, циклические или ароматические углеводороды, например толуол, ксилол, парафин, тетрагидронафталин, алкилированные нафталины или их производные, метанол, этанол, пропанол, бутанол, циклогексанол, циклогексанон, изофорон, сильно полярные растворители, например диметилсульфоксид, N-метилпирролидон или вода.

Порошок, препарат для распыления и опудривания можно получить посредством смешения или совместного размола действующих веществ с твердым носителем.

Гранулят, например покрытый, пропитанный или гомогенный, получают обычно посредством соединения действующих веществ с твердым наполнителем. В качестве твердых наполнителей служат, например, минеральные земли, такие как силикагель, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, боллос, 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 композиции содержат в общем 0,1 до 95 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 90 мас.% действующего вещества. Действующие вещества применяются при этом с чистотой от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (по спектру ЯМР).

Примеры для композиций:

1. Продукты для разбавления в воде

A) Водорастворимые концентраты (SL)

10 вес.ч. соединения согласно изобретению растворяют в воде или в водорастворимом растворите-

ле. Альтернативно добавляют смачивающий агент или другие вспомогательные агенты. При разбавлении в воде действующее вещество растворяется.

В) Способные к диспергированию концентраты (DC)

20 вес.ч. соединения согласно изобретению растворяют в циклогексаноне при добавке диспергатора, например поливинилпирролидона. При разбавлении в воде получают дисперсию.

С) Способные к эмульгированию концентраты (EC)

15 вес.ч. соединения согласно изобретению растворяют в ксилоле при добавке Са-додецилбензолсульфоната и этоксилата касторового масла (по 5% каждого). При разбавлении в воде образуется эмульсия.

D) Эмульсии (EW, EO)

40 вес.ч. соединения согласно изобретению растворяют в ксилоле при добавке Са-додецилбензолсульфоната и этоксилата касторового масла (по 5% каждого). Эту эмульсию вводят в воду с помощью эмульгирующего устройства (Ultraturax) и доводят до гомогенной эмульсии. При разбавлении в воде образуется эмульсия.

E) Суспензии (SC, OD)

20 вес.ч. соединения согласно изобретению измельчают при добавке диспергатора и смачивающего агента и воды или органического растворителя в шаровой мельнице с мешалкой. При разбавлении в воде образуется стабильная суспензия действующего вещества.

F) Диспергируемый в воде и растворимый в воде гранулят (WG, SG)

50 вес.ч. соединения согласно изобретению тонко измельчают при добавке диспергатора и смачивающего агента и посредством технических устройств (например, экструзионного устройства, распылительной башни, псевдооживленного слоя) получают диспергируемый в воде или водорастворимый гранулят. При разбавлении в воде образуется стабильная дисперсия или раствор действующего вещества.

G) Диспергируемый в воде и растворимый в воде порошок (WP, SP)

75 вес.ч. соединения согласно изобретению перемалываются при добавке диспергатора и смачивающего агента, а также силикагеля в роторно-статорной мельнице. При разбавлении в воде образуется стабильная дисперсия или раствор действующего вещества.

2. Продукты для непосредственного применения

H) Порошки (DP)

5 вес.ч. соединения согласно изобретению тонко измельчают и тщательно перемешивают с 95% тонкого каолина. Таким образом получают средство распыления.

I) Грануляты (GR, FG, GG, MG)

0,5 вес.ч. соединения согласно изобретению тонко измельчают и связывают с 95,5% наполнителей. Обычным способом при этом является экструзия, распылительная сушка или псевдооживленный слой. Получают гранулят для непосредственного применения.

J) ULV-растворы (UL)

10 вес.ч. соединения согласно изобретению растворяют в органическом растворителе, например ксилоле. Получают продукт для непосредственного применения.

Действующие вещества могут применяться как таковые, в форме своих препаративных форм или вготавливаемых из них формах, например приготавливаться в форме предназначенных для непосредственного опрыскивания растворов, порошков, суспензий или дисперсий, эмульсий, масляных дисперсий, паст, препаратов для опыливания, препаратов для опудривания или гранулятов, и могут применяться путем опрыскивания, мелкокапельного опрыскивания, опыливания, опудривания или полива. Используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение действующих веществ по изобретению.

Водные композиции могут приготавливаться из концентратов эмульсий, паст или смачиваемых порошков (распыляемые порошки, масляные дисперсии) посредством добавки воды. Для получения эмульсий, паст или масляных дисперсий вещества могут как таковые или растворенные в масле или растворителе гомогенизироваться в воде посредством смачивающих агентов, адгезионных составов, диспергаторов или эмульгаторов. Также могут приготавливаться состоящие из действующих веществ и смачивающих агентов, адгезионных составов, диспергаторов или эмульгаторов или масла концентраты, которые пригодны для разведения водой.

Концентрации действующих веществ в композициях могут варьироваться в широком диапазоне. В общем такие концентрации составляют от 0,0001 и до 10%, предпочтительно от 0,01 и до 1%.

Действующие вещества могут также применяться с хорошим успехом в способе с низкими объемами применения Ultra-Low-Volume (ULV), причем возможно применение композиций с более чем 95 вес.% действующего вещества или даже действующего вещества без добавок.

К действующим веществам могут примешиваться масла различных типов, смачивающие агенты, добавки, гербициды, фунгициды, другие пестициды, бактерициды, в случае необходимости, непосредственно перед применением (смесь в баке). Эти средства могут примешиваться к средствам согласно изобретению в весовом соотношении 1:10 до 10:1.

Соединения I и II, соответственно, смеси или соответствующие композиции применяются таким

образом, что патогенные грибы, подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы и помещения обрабатывают фунгицидно активным количеством смеси, соответственно, соединениями I и II при раздельном нанесении. Применение может осуществляться перед или после поражения патогенными грибами.

Фунгицидная активность соединений формулы I может быть показана с помощью следующих экспериментов.

Действующие вещества подготавливают отдельно или совместно в качестве основного раствора из 0,25 мас.% действующего вещества в ацетоне или диметилсульфоксиде. К этому раствору добавляют 1 мас.д% эмульгатора Uniperol® EL (смачивающий агент с эмульгирующим и диспергирующим действием на базе этоксилированных алкилфенолов) и разбавляют водой в соответствии с желаемой концентрацией.

Пример применения - эффективность против переноспоры на виноградных лозах, вызванной *Plasmopara viticola*.

Листья выращенных в горшках виноградных лоз сорта "Müller Thurgau" опрыскивают водной суспензией в нижеприведенной концентрации до образования капель. На следующий день нижнюю сторону листьев инокулируют водной суспензией зооспор *Plasmopara viticola*. После этого растения ставят сначала на 48 ч в насыщенную водяным паром камеру при 24°C и в заключение на 5 дней в теплицу при температуре между 20 и 30°C. По истечении этого времени растения для ускорения вспышки спорангиеносцев ставят еще на 16 ч во влажную камеру. Потом визуально определяют степень поражения на нижней стороне листьев.

Визуально определенные значения процентной доли пораженных поверхностей листьев пересчитывают в эффективность в качестве % необработанного контроля.

Эффективность (W) рассчитывают по формуле Аббота:

$$W = (1 - б/в) \cdot 100$$

б соответствует поражению грибами обработанных растений в % и

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

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

Ожидаемую эффективность смесей действующих веществ определяют по формуле Колби [см. публикацию R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] и сравнивают с установленной эффективностью.

Формула Колби:

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

E - ожидаемая эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении смеси из действующих веществ А и Б с концентрациями а и б;

x - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества А с концентрацией а;

y - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества Б с концентрацией б.

В качестве сравнительных соединений используют известные из описанных EP-A 988790 смеси бенонила соединения А и В:

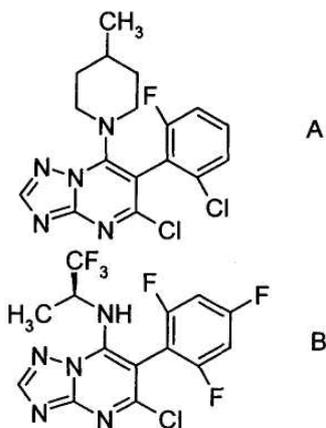


Таблица А. Отдельные действующие вещества

Пример	Действующее вещество	Концентрация действующего вещества в баке для опрыскивания [млн.ч.]	Эффективность в % необработанного контроля
1	-	Контроль (необработанный)	(84 % поражение)
2	I	1 0,25	17 0
3	II (беномил)	4 1	0 0

Пример	Действующее вещество	Концентрация действующего вещества в баке для опрыскивания [млн.ч.]	Эффективность в % необработанного контроля
4	сравнение А	1 0,25	0 0
5	сравнение В	1 0,25	17 5

Таблица В. Смеси согласно изобретению

Пример	Смесь действующих веществ Концентрация Соотношение смеси	Установленная эффективность	Рассчитанная эффективность*)
6	I+II 0,25+4 млн.ч. 1:16	29	0
7	I+II 1+1 млн.ч. 1:1	41	17

\*) рассчитанная по формуле Колби эффективность

Таблица С. Сравнительный эксперимент - известные из EP-A 988790 смеси

Пример	Смесь действующих веществ Концентрация Соотношение смеси	Установленная эффективность	Рассчитанная эффективность*)
8	A+II 0,25+4 млн.ч. 1:16	0	0
9	A+II 1+1 млн.ч. 1:1	0	0
10	B+II 0,25+4 млн.ч. 1:16	0	5
11	B+II 1+1 млн.ч. 1:1	5	17

\*) рассчитанная по формуле Колби эффективность

Из результатов экспериментов следует, что установленная эффективность смесей согласно изобретению во всех соотношениях смеси значительно выше, чем предварительно рассчитанная по формуле Колби, в то время как известными из EP-A 988790 смесями беномила сравнительных действующих веществ не возможно эффективно бороться против Oomyceten.

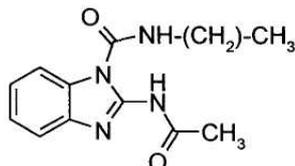
#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фунгицидная смесь, содержащая в качестве активных компонентов
- 1) производное триазолопиримидина формулы I



I

и 2) беномил формулы II



II

в синергически эффективном количестве.

2. Фунгицидная смесь, содержащая соединение формулы I и соединение формулы II в весовом соотношении от 100:1 до 1:100.
3. Фунгицидная смесь, содержащая жидкий или твердый носитель и смесь по п.1 или 2.
4. Способ борьбы с патогенными грибами из класса Oomyceten, отличающийся тем, что грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, почву или посевной материал обрабатывают эффективным количеством фунгицидной смеси по п.1.
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что соединения I и II по п.1 используют совместно, или раздельно, или последовательно.
6. Способ по п.4, отличающийся тем, что смесь по п.1 или 2 применяют на подлежащих защите от грибов растениях или почве в количестве от 5 до 2000 г/га.
7. Способ по пп.4 и 5, отличающийся тем, что смесь по п.1 или 2 применяют в количестве от 1 до 1000 г/100 кг посевного материала.
8. Способ по пп.4-7, отличающийся тем, что борьбу ведут с патогенным грибом *Plasmopara viticola*.
9. Посевной материал, содержащий смесь по п.1 или 2 в количестве от 1 до 1000 г/100 кг.
10. Применение соединения I и соединения II по п.1 для получения пригодного для борьбы с Oomyceten средства.

