

II.в (общеизвест. название: дебакарб, Debacarb): CAS RN [62732-91-6];

II.г (общеизвест. название: фуберидазол, Fuberidazol): CAS RN [3878-19-1];

II.д (общеизвест. название: тиабендазол, Thiabendazol): US-A 3017415, CAS RN [148-79-8], и

II.е (общеизвест. название: тиофанат-метил, Thiophanat-methyl): DE-A 1930540, CAS RN [23564-05-8].

Для получения синергического действия достаточно малой доли амидного соединения формулы I. Предпочтительно амидное соединение и бензимидазол применяются в весовом соотношении в пределах от 20:1 до 1:20, в частности, от 10:1 до 1:10.

Соединения II вследствие основного характера содержащихся в них атомов азота в состоянии образовывать с неорганическими или органическими кислотами или с ионами металлов соли или аддукты.

Примерами неорганических кислот являются галогенводородные кислоты, такие 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, трифтруксусная, трихлоруксусная и пропионовая кислоты, а также гликолевая кислота, тиокциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота, коричная кислота, щавелевая кислота, алкилсульфокислоты (сульфокислоты с неразветвленными 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 неразветвленными 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 остатки могут нести другие заместители, такие, как например, п-толуолсульфокислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-феноксибензойная кислота, 2-ацетоксибензойная кислота и т.п.

В качестве ионов металлов пригодны, в частности, ионы элементов первой до восьмой подгрупп, прежде всего, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и наряду со второй главной группой, прежде всего кальцием и магнием, элементы третьей и четвертой главных групп, в частности, алюминий, олово и свинец.

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 диптеромицетов. Они могут иметь частично системную активность и поэтому могут применяться также и как лиственные и как почвенныеfungициды.

Особое значение они имеют при борьбе со множеством грибов на различных культурных растениях, таких как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцовье, 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 *Puccinia* 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*.

Смеси по изобретению особенно пригодны для борьбы с настоящей мучнистой росой виноградных лоз, овощных культур, а также декоративных растений.

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.

Нормы расхода смесей по изобретению составляют, прежде всего на сельскохозяйственных культурах, в зависимости от желаемого эффекта 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 2,5 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 2,5 кг/га, в частности 0,1 до 1,0 кг/га.

Нормы расхода соединений II составляют соответственно от 0,01 до 10 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 5 кг/га, в частности 0,05 до 2,0 кг/га.

При обработке посевного зерна применяют нормы расхода смеси от 0,001 до 250 г/кг посевного зерна, предпочтительно 0,01 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 опрыскивания 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.

Препартивные формы получают известным образом, например, разведение действующего вещества в растворителях и/или наполнителях, по желанию, с применением эмульгаторов и диспергаторов, причем в случае применения воды в качестве разбавителя могут применяться другие органические растворители в качестве вспомогательных растворителей. В качестве вспомогательных агентов в основном применяются такие растворители, как ароматические (например, ксилол), хлорированные ароматические (например, хлорбензолы), парафины (например, фракции нефти), спирты (например, метанол, бутанол), кетоны (например, циклогексанон), амины (например, этаноламин, диметилформамид) и вода, такие наполнители, как натуральная мука горных пород (например, каолины, глина, тальк, мел) и синтетическая мука горных пород (например, высокодисперсные кремниевые кислоты, силикаты); такие эмульгаторы, как неионногенные и анионные эмульгаторы (например, полиоксиэтиленовый эфир

спиртов жирного ряда-, алкилсульфонаты и арилсульфонаты) и такие диспергаторы, как отработанный лингнинсульфит и метилцеллюлоза.

В качестве поверхностно-активных веществ пригодны щелочные, щелочно-земельные, аммониевые соли ароматических сульфокислот, например, лингнинсульфокислоты, фенолсульфокислоты, нафталинсульфокислоты, дигидрофенилнафтальинсульфокислоты, а также кислот жирного ряда, алкилсульфонатов и алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, лаурилэфирсульфатов и сульфатов спиртов жирного ряда, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолей или гликольэфиров спирта жирного ряда, продукты конденсации сульфонированного 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, лингнинсульфитные 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, болюс, 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 препартивные формы содержат в общем 0,1 до 95 мас.% предпочтительно 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 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 пространство 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.

Примерами таких препаративных форм, содержащих действующие вещества, являются следующие:

I. раствор из 90 вес. долей действующих веществ и 10 вес. долей N-метилпирролидона, пригодный к применению в форме мельчайших капель;

II. смесь из 20 вес. долей действующих веществ, 80 вес. долей ксилола, 10 вес. долей продукта присоединения от 8 до 10 молей этиленоксида к 1 молю N-моноэтаноламида масляной кислоты, 5 вес. долей кальциевой соли додецилбензолсульфокислоты, 5 вес. долей продукта присоединения 40 молей этиленхлорида к 1 молю касторового масла; тонким распределением в воде получают дисперсию;

III. водная дисперсия из 20 вес. долей действующих веществ, 40 вес. долей циклогексанона, 30 вес. долей изобутанола, 20 вес. долей продукта присоединения 40 молей этиленоксида к 1 молю касторового масла;

IV. водная дисперсия из 20 вес. долей действующих веществ, 25 вес. долей циклогексанола, 65 вес. долей фракции минерального масла с точкой кипения от 210 до 280°C и 10 вес. долей продукта присоединения 40 молей этиленхлорида к 1 молю касторового масла;

V. размельченная в молотковой мельнице смесь из 80 вес. долей действующих веществ, 3 вес. долей натриевой соли диизобутилнафтилин-1-сульфокислоты, 10 вес. долей натриевой соли лигнинсульфокислоты из сульфитной отработанной щелочи и 7 вес. долей порошкообразного силикагеля; тонким распределением смеси в воде получают раствор для опрыскивания;

VI. тщательно перемешанная смесь из 3 вес. долей действующих веществ и 97 вес. долей тонкого коалина, это средство для распыления содержит 3 мас.% действующего вещества;

VII. тщательно перемешанная смесь из 30 вес. долей действующих веществ, 92 вес. долей порошкообразного силикагеля и 8 вес. долей парафинового масла, которое напрыскивают на поверхность этого силикагеля; такая препаративная форма дает действующему веществу хорошую адгезионную способность;

VIII. стабильная водная дисперсия из 40 вес. долей действующих веществ, 10 вес. долей натриевой соли конденсата фенолсульфокислоты, мочевины формальдегида, 2 вес. долей си-

ликагеля и 48 вес. долей воды, которая может быть еще разбавлена;

IX. стабильная масляная дисперсия из 20 вес. долей действующих веществ, 2 вес. долей кальциевой соли додецилбензолсульфокислоты, 8 вес. долей полигликолового эфира спирта жирного ряда, 20 вес. долей натриевой соли конденсата фенолсульфокислоты, мочевины, формальдегида и 88 вес. долей парафинового минерального масла.

Пример применения

Синергическую эффективность смесей по изобретению можно показать на следующих опытах:

Действующее вещество подготавливают отдельно или совместно в качестве 10%-ой эмульсии из 63 мас.% циклогексанона и 27 вес.% эмульгатора и в соответствии с желаемой концентрацией разбавляют водой.

Оценку производят путем определения пораженных поверхностей листьев в процентах. Эти процентные значения пересчитывают в эффективность. Эффективность (W) определяют по формуле Аббота:

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

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 имеют поражения.

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

формула Колби: $E = x + y - x y / 100$

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;

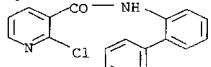
y - эффективность, выраженная в % необработанных растений, при применении действующего вещества B с концентрацией b.

Пример применения 1. Эффективность против *Botrytis cinerea* на стручках однолетнего стручкового перца.

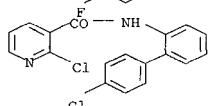
Кусочки однолетнего стручкового перца обрызгивают до образования капель водной композицией действующего вещества, приготовленной из исходного раствора, содержащего 10% действующего вещества, 63% циклогексанона и 27% эмульгатора. Через 2 ч после подсыхания нанесенного слоя кусочки стручков инокулируют суспензией спор *Botrytis cinerea*,

которая содержит $1,7 \times 10^6$ спор/мл в водном 2%-ом растворе биосолода. После этого опытные растения инкубируют во влажной камере при 18°C в течение 4 дней. Потом визуально определяют степень поражения грибами кусочков перца.

В качестве соединений формулы I применяют следующие компоненты:



I.1



I.2

Результаты вытекают из нижеследующих табл. 1 и 2.

Таблица 1

Прим.	Действующее вещество (содержание в част./млн)	Концентрация действующего вещества в растворе для опрыскивания в част./млн	Эффективность в % необработанного контроля
IV	Необработанный контроль	(100 % поражение)	0
2V	соединение I.1	4	0
3V	соединение I.2	4	40
4V	соединение II.а	4	10
5V	соединение II.е	4	10

Таблица 2

Прим.	Смеси по изобретению (содержание в част./млн)	Наблюданная эффективность	Рассчитанная эффективность*)
6	4 част./млн I.1 + 4 част./млн II.а	30	10
7	4 част./млн I.1 + 4 част./млн II.е	25	10
8	4 част./млн I.2 + 4 част./млн II.е	60	46

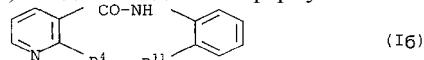
*) рассчитано по формуле Колби

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фунгицидная смесь, содержащая в качестве активных компонентов

а) амидное соединение формулы Iб



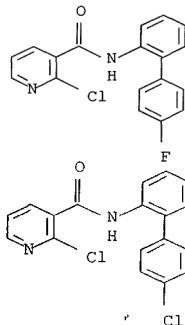
где R⁴ означает галоген и

R¹¹ означает фенил, замещенный галогеном; и

б) фунгицидное действующее вещество из класса бензимидазолов или их предшественников (II)

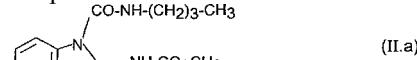
в синергетически эффективном количестве.

2. Фунгицидная смесь по п.1, содержащая в качестве амидного соединения соединение нижеследующих формул:



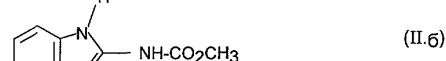
3. Фунгицидная смесь по п.1, отличающаяся тем, что бензимидазолы или их предшественники (II) выбраны из группы соединений, включающей

II.а: метил-1-(бутилкарбамоил)бензимидазол-2-илкарбамат



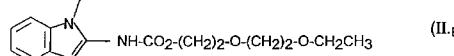
(II.b)

II.б: метилбензимидазол-2-илкарбамат



(II.c)

II.в: 2-(2-этоксиэтил)бензимидазол-2-илкарбамат



(II.d)

II.г: 2-(2'-фурил)бензимидазол



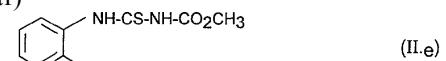
(II.e)

II.д: 2-(1,3-тиазол-4-ил)бензимидазол



(II.f)

II.е: диметил-4,4'-(o-фенилен)-бис-(3-тиоаллофанат)



(II.g)

4. Фунгицидная смесь по одному из предыдущих пп.1-3, состоящая из двух частей, причем одна часть содержит амидное соединение формулы Iб в твердом или жидком носителе и другая часть содержит бензимидазол или его предшественник (II) в твердом или жидком носителе.

5. Способ борьбы с фитопатогенными грибами, отличающийся тем, что грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от поражения ими материалы, растения, почву, семена, поверхности или помещения обрабатывают фунгицидной смесью по одному из пп.1-4, причем действующие вещества, а именно амидное соединение формулы Iб и бензимидазол или его предшественник (II), применяют одновременно, а именно совместно или раздельно, или последовательно.

