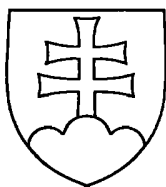


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

201-98

(22) Dátum podania: 30.07.96

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 195 30 174.9

(32) Dátum priority: 17.08.95

(33) Krajina priority: DE

(40) Dátum zverejnenia: 07.10.98

(86) Číslo PCT: PCT/EP96/03353, 30.07.96

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> :

A 01N 37/50 //

(A 01N 37/50

A 01N 43/54)

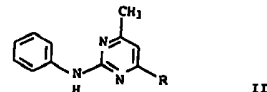
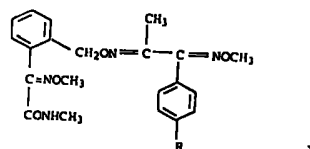
(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigsha-fen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Schwalge Barbara, Heidelberg, DE;  
Müller Ruth, Friedelsheim, DE;  
Bayer Herbert, Mannheim, DE;  
Sauter Hubert, Mannheim, DE;  
Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE;  
Lorenz Gisela, Hambach, DE;  
Strathmann Siegfried, Limburger-hof, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Fungicídne zmesi amidu kyseliny oxíméterkarboxylovej s anilínopyrimidínmi

(57) Anotácia:

Je opísaná fungicídna zmes obsahujúca v synergicky účinnom množstve amid oxíméterkarboxylovej kyseliny všeobecného vzorca (I), kde R znamená H alebo halogén, a derivátu pyrimidínu všeobecného vzorca (II), kde R znamená metyl, propin-1-yl alebo cyklopropyl.



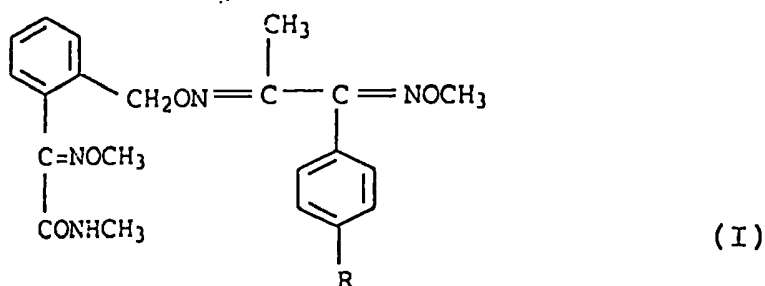
Fungicídna zmesí amidu kyseliny oximéterkarboxylovej s antipyrimidínomi

Oblasť techniky

Vynález sa týka fungicídnej zmesi, ktorá obsahuje v synergicky významnom množstve amid oximéterkarboxylovej kyseliny a derivát pyrimidínu.

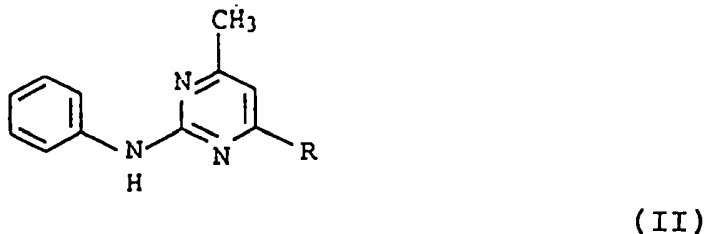
Doterajší stav techniky

Amid oximéterkarboxylovej kyseliny všeobecného vzorca I



kde R znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, spôsob jeho výroby a jeho účinok proti škodlivým hubám sú známe z literatúry (svetový patentový spis číslo WO-A 95/18 789).

Rovnako derivát pyrimidínu vzorca II

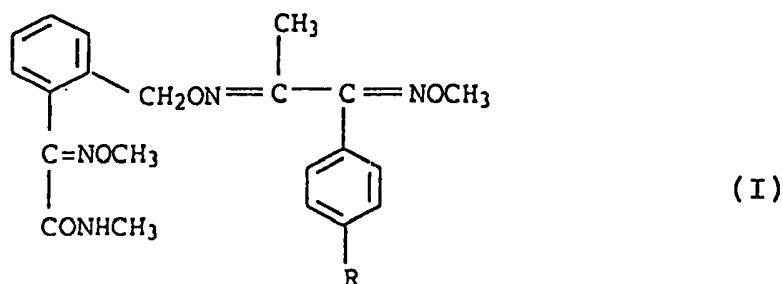


kde R znamená metylovú, propin-1-ylovú alebo cyklopropylovú skupinu, spôsob jeho výroby a jeho účinok proti škodlivým hubám sú známe z literatúry [R = metyl: DD-A-151 404, názov Pyrimethanil; R = 1-propinyl: EP-A-224 339, názov Mepanipyrim; R = cyklopropyl: EP-A-310 550].

Teraz sa s prekvapením zistilo, že sa pri súčasnom spoločnom alebo oddelenom použití zlúčenín všeobecného vzorca I a zlúčenín všeobecného vzorca II alebo pri následnom použití zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II môžu škodlivé huby lepšie ničiť než ako zodpovedá aditívnemu účinku iba zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II.

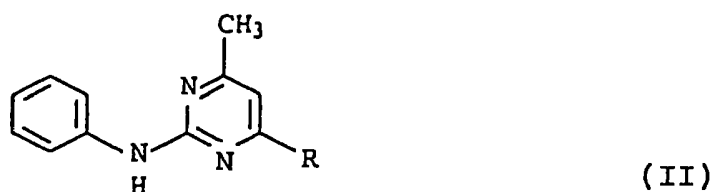
### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je synergická zmes amidu oximéter-karboxylovej kyseliny všeobecného vzorca I



kde R znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu

a derivátu pyrimidínu vzorca II



kde R znamená metylovú, propin-1-ylovú alebo cyklopropylovú skupinu

Okrem toho sa vynález týka spôsobu ničenia škodlivých húb zlúčeninami všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II alebo ich synergickými zmesami a použitia zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II na výrobu takýchto zmesí.

Synergické zmesi podľa vynálezu umožňujú používať uvedené známe zlúčeniny v zníženom množstve než pri ich jednotlivom použití, pričom spektrum účinnosti takýchto synergických zmesí je väčšie ako spektrum účinnosti vybraných účinných látok. Synergické pôsobenie zmesi oboch účinných látok je prekvapujúce a neočakávateľné.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II sa môžu používať súčasne spoločne alebo oddelene alebo sa môžu používať následne, pričom sa škodlivé huby lepšie ničia ako iba zlúčeninami všeobecného vzorca I alebo všeobecného vzorca II.

Symbol R v zlúčenine všeobecného vzorca I znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, ako je atóm fluóru, chlóru, brómu a jódu, výhodne atóm vodíka, fluóru a chlóru, predovšetkým výhodne atóm vodíka alebo fluóru.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I môžu byť s ohľadom na dvojitú väzbu C=N v usporiadaní E alebo Z (vo vzťahu ku skupine CO-NHCH<sub>3</sub>). Podľa toho sa môžu použiť v zmesi buď ako čisté izoméry alebo ako zmesi izomérov E/Z. Výhodne sa používa izoména zmes E/Z alebo E izomér, pričom v mnohých prípadoch je predovšetkým výhodný E izomér.

Dvojité väzby C=N oximéterových zoskupení v bočnom reťazci zlúčenín všeobecného vzorca I sa môžu vyskytovať vždy ako čisté izoméry E alebo Z alebo ako zmesi E/Z. Zlúčeniny všeobecného vzorca I sa môžu v zmesiach podľa vynálezu použiť ako izoméne zmesi alebo tiež ako čisté izoméry. Vzhľadom k ich použitiu sa dáva prednosť predovšetkým zlúčeninám všeobecného vzorca I, v ktorých sa obidve oximéterové zoskupenia vyskytujú v bočnom reťazci v usporiadaní E (E/E).

Pyrimidínové deriváty všeobecného vzorca II sú vzhľadom k zásaditému charakteru zoskupenia NH schopné vytvárať soli s anorganickými alebo s organickými kyselinami alebo s kovovými iónmi.

Príkladmi anorganických kyselín sú halogenovodíkové kyseliny, ako kyselina fluorovodíková, kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková a kyselina jodovodíková, kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Ako organické kyseliny prichádzajú do úvahy kyselina mravčia, kyselina uhličitá a alkánové kyseliny, ako kyselina octová, trifluóroctová, trichlóroctová a propiónová, ako i kyselina glykolová, tiokyánová, mliečna, jantárová, citrónová, benzoová, škoricová, šťavelová, alkylsulfónové kyseliny (sulfónové kyseliny s alkylovými skupinami s priamym alebo s rozvetveným reťazcom s 1 až 20 atómami uhlíka), arylsulfónové alebo aryldisulfónové kyseliny (aromatické zvyšky, ako fenyl a naftyl nesúce jednu alebo dve skupiny sulfónových kyselín), alkylfosfónové kyseliny (fosfónové kyseliny s alkylovými skupinami s priamym alebo rozvetveným reťazcom s 1 až 20 atómami uhlíka), arylfosfónové alebo aryldifosfónové kyseliny (aromatické zvyšky, ako fenyl a naftyl nesúce jednu alebo dve skupiny fosfónových kyselín), pričom alkylové alebo arylové zvyšky môžu niesť ďalšie substituenty, ako sú napríklad kyselina p-toluén-sulfónová, salicylová, p-aminosalicylová, 2-fenoxybenzoová a 2-acetoxybenzoová.

Ako kovové ióny prichádzajú do úvahy ióny prvkov druhej hlavnej skupiny, predovšetkým vápnika a horčíka, tretej a štvrtej hlavnej skupiny, predovšetkým hliníka, cínu a olova, i prvej až ôsmej vedľajšej skupiny, predovšetkým napríklad ióny chrómu, mangánu, železa, kobaltu, niklu, medi a zinku. Predovšetkým výhodné sú ióny kovov vedľajšej skupiny štvrtej periódy. Kovy sa pritom môžu vyskytovať v rôznom, im prináležiacom mocenstve.

Pri príprave zmesí sa používajú predovšetkým čisté účinné látky všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II, ku ktorým sa pridávajú prípadne ďalšie účinné látky proti škodlivým hubám alebo proti iným škodcom, ako hmyzu, pavúkom alebo nematódom, alebo tiež herbicídy, účinné látky ovplyvňujúce rast a hnojivá.

Zmesi zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II, prípadne súčasne spoločné alebo oddelené použitie zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II, sa vyznačuje vynikajúcim pôsobením proti širokému spektru húb patogénne pôsobiacich na rastliny, najmä z triedy Ascomycetes a Basidiomycetes. Sú sčasti systémovo účinné a môžu sa preto použiť ako fungicídy na list alebo do pôdy.

Špecifický význam majú pri ničení celého radu húb na kultúrnych plodinách, ako je bavlník, zelenina (uhorky, fazuľa, tekvica), jačmeň, tráva, ovos, káva, kukurica, ovocie, ryža, žito, sója, vínna réva, pšenica, okrasné rastliny, cukrová repa a celý rad semien.

Sú vhodné najmä na ničenie nasledujúcich patogénnych húb: *Erysiphe graminis* (pravá múčnatka) na obilí, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na tekvicovitých porastoch, *Podosphaera leucotricha* na jablkách, *Uncinula netacator* na vínnej réve, druhy *Puccinia* na obilí, druhy *Rhizoctonia* na bavlně a trávniku, druhy *Ustilago* na obilí a cukrovej trstine, *Venturia inaequalis* (chrastavitosť) na jablkách, druhy *Helminthosporium* na obilí, *Rynchosporium secalis* na obilí, *Septoria nodorum* na pšenici, *Botrytis cinerea* (plesen sivá) na jahodách a na vínnej réve, *Cercospora arachidicola* na podzemnici olejnej, *Pseudosercospora herpotrichoides* na pšenici a jačmeni, *Pyricularia oryzae* na ryži, *Phytophthora infestans* na zemiakoch a rajčiakoch, *Plasmopara viticola* na vínnej réve, druhy *Alternaria* na zelenine a ovocí a druhy *Fusarium* a *Verticillium*.

Okrem toho chráni materiál (napríklad drevo) proti napríklad *Paecilomyces variotii*.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II sa môžu používať súčasne spoločne alebo oddelene alebo sa môžu používať následne, pričom sled oddeleného nanášania nemá na synergické pôsobenie vo všeobecnosti žiadny vplyv.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II sa používajú zvyčajne v hmotnostnom pomere 20 : 1 až 0,1 : 2, výhodne 10 : 1 až 0,1 : 1 a predovšetkým výhodne 5 : 1 až 0,2 : 1.

Používané množstvo zmesi sa riadi požadovaným účinkom a je 0,01 až 3 kg, výhodne 0,1 až 1,5 kg/ha a predovšetkým 0,4 až 1,0 kg/ha. Pritom sa zlúčenina všeobecného vzorca I používa v množstve 0,01 až 0,5 kg/ha, výhodne 0,05 až 0,5 kg/ha a predovšetkým 0,05 až 0,2 kg/ha. Zlúčenina všeobecného vzorca II sa používa v množstve 0,1 až 1,0 kg/ha, výhodne 0,4 až 1,0 kg/ha a predovšetkým 0,4 až 0,8 kg/ha.

Pri ošetrovaní osiva sa zvyčajne používa zmes v množstve 0,001 až 50 g/kg osiva, výhodne 0,01 až 10 g/kg a predovšetkým 0,01 až 8 g/kg.

Ak sa na rastlinách majú ničiť patogénne škodlivé huby, používajú sa zlúčeniny všeobecného vzorca I a zlúčeniny všeobecného vzorca II alebo ich zmesi v podobe postrekov alebo poprášenia semien, rastlín alebo pôdy pred vysiatím alebo po vysiatí rastlín alebo pred vzídením alebo po vzídení rastlín.

Fungicídne synergické zmesi zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II podľa vynálezu sa pripravujú v podobe priamo striekateľných roztokov, práškov alebo suspenzií alebo v podobe vysoko koncentrovaných vodných, olejovitých alebo iných suspenzií, disperzií, emulzií, olejových disperzií, pást, popraší, posypov alebo granulátov a používajú sa rozstrekom, zahmlňovaním, rozprašovaním, posýpaním alebo polievaním. Forma použitia závisí od požadovaného účinku. V každom prípade sa požaduje, aby sa podľa možnosti vytvorilo jemné a rovnomerné rozdelenie používanej zmesi.

Prostriedky sa vyrábajú známymi spôsobmi, napríklad nastavením účinnej látky rozpúšťadlom a/alebo nosičmi, prípadne pri použití emulgátorov a dispergátorov.

Ako povrchovo aktívne látky prichádzajú do úvahy soli alkalických kovov, kovov alkalických zemín a amóniové soli kyseliny lignínsulfónovej, naftalénsulfónovej, fenolsulfónovej, dibutylnaftalénsulfónovej, ako sú alkylarylsulfonáty, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, sulfáty mastných alkoholov a mastné kyseliny a ich soli s alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín, soli sulfátovaného glykolesteru mastného alkoholu, kondenzačné produkty sulfónovaného naftalénu a jeho derivátov s formaldehydom, kondenzačné produkty naftalénu, prípadne kyseliny naftalénsulfónovej s fenolom a s formaldehydom, polyoxyetylénoktylfenoléter, etoxylovaný izooktylfenol, oktylfenol, nonylfenol, alkylfenolpolyglykoléter, tributylfenylpolyglykoléter, alkoholy alkylarylpolyéteru, izotridecylalkohol, kondenzáty etylénoxidu mastných alkoholov, etoxylovaný ricínový olej, polyoxyetylénalkyléter, etoxylovaný polyoxypropylén, laurylalkoholpolyglykoléteracetát, sorbitester, lignínsulfitové výluhy a metylcelulóza.

Práškové, rozprašovacie a posypové prostriedky sa dajú vyrábať miešaním alebo spoločným mletím zlúčenín všeobecného vzorca I a všeobecného vzorca II alebo ich zmesí s pevným nosičom.

Granuláty, napríklad obalované, impregnačné a homogénne granuláty sa môžu vyrábať viazaním účinných látok na pevné nosiče.

Ako plnidlá, prípadne ako pevné nosiče sa používajú napríklad minerálne hlinky, ako silikagél, kyseliny kremičité, kremičité gély, silikáty, mastenec, kaolín, atahlinka, vápenec, vápno, krieda, bolus, pálená hlinka, plavená hlinka, dolomit, diatomhlinka, síran vápenatý a horečnatý, oxid horečnatý, rozomleté plasty, hnojivá, ako napríklad amóniumsulfát, amóniumfosfát, amóniumnitrát, močoviny a rastlinné produkty, ako je obilná múka, múčka zo stromovej kôry, drevná múčka a múčka z orechových škrupín a iné pevné nosiče.

Vo všeobecnosti prostriedky obsahujú hmotnostne 0,1 až 95 %, výhodne 0,5 až 90 % zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo všeobecného vzorca II alebo zmesi zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo všeobecného vzorca II. Účinné látky sa používajú v čistote 90 až 100 %, výhodne 95 až 100 % (podľa NMR spektra alebo podľa HPLC).

Zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo všeobecného vzorca II alebo zmesi zlúčeniny všeobecného vzorca I alebo všeobecného vzorca II sa používajú tak, že sa škodlivé huby, škodlivými hubami napadnuté rastliny, semená alebo pôda, plochy, materiály alebo priestory ošetrujú fungicídne účinným množstvom zmesi alebo zlúčeninami všeobecného vzorca I alebo všeobecného vzorca II pri oddelenom nanášaní. Ošetrovanie je možné napadnutím alebo po napadnutí škodlivými hubami.

Vynález objasňujú, v ničom však neobmedzujú, nasledujúce príklady, dokladajúce synergické pôsobenie zmesí podľa vynálezu proti škodlivým hubám. Percentá sú mienené hmotnostne, pokiaľ nie je uvedené inak.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

Účinné látky sa pripravujú oddelene alebo spoločne ako 10 % emulzie v zmesi 70 % cyklohexanónu, 20 % Nekanilu<sup>R</sup> LN (Lutensol<sup>R</sup> AP6, zmáčadlo s emulgačným a s dispergačným pôsobením na báze etoxylovaných alkylfenolov) a 10 % Emulphoru<sup>R</sup> EL (Emulan<sup>R</sup> EL, emulgátor na báze etoxylovaných mastných alkoholov) a zriedia sa vodou na požadovanú koncentráciu.

Hodnotenie sa uskutočňuje posúdením napadnutej plochy listov v percentách. Tieto percentuálne hodnoty sa prepočítavajú na stupeň pôsobenia. Očakávaný stupeň pôsobenia zmesi účinných látok sa stanovuje podľa vzorca, ktorý odvodil Colby (Weeds 15, str. 20 až 22, 1967) a porovnávajú sa so zisteným stupňom pôsobenia.

Colbyho vzorec

$$E = x + y - xy/100$$

kde znamená

E očakávaný spôsob pôsobenia vyjadrený ako percento vzhľadom na neošetrenú kontrolu pri použití zmesi účinných látok A a B v koncentráciách a a b

x stupeň pôsobenia vyjadrený v percentách vzhľadom na neošetrenú kontrolu pri použití účinnej látky A v koncentrácii a

x stupeň pôsobenia vyjadrený v percentách vzhľadom na neošetrenú kontrolu pri použití účinnej látky B v koncentrácii b

Stupeň pôsobenia (W) sa vypočíta s použitím Abbotovho vzorca:

$$W = (1 - \text{alfa}) \cdot 100/\text{beta}$$

kde znamená

alfa napadnutie ošetrenej rastliny hubou v percentách a

beta napadnutie neošetrenej (kontrolnej) rastliny hubou v percentách

Pri stupni účinnosti 0 je napadnutie rastlín rovnaké ako v prípade kontrolných neošetrených rastlín. Pri stupni účinnosti 100 nevykazujú napadnuté rastliny žiadne poškodenie.

Pôsobenie proti *Puccinia recondita* (hrdza pšeničná)

Lístky pšeničných semenáčikov (druh "Kanzler") sa poprášia spórami hrdze pšeničnej (*Puccinia recondita*). Ošetrené rastliny sa inkubujú počas 24 hodín pri teplote 20 až 22 °C v prostredí

s relatívnou vlhkosťou 90 až 95 % a následne sa ošetrí prostriedkom účinnej látky. Po ďalších ôsmich dňoch pri teplote 20 až 22 °C v prostredí s relatívnou vlhkosťou 90 až 95 % sa stanovuje miera rozvoja huby. Posúdenie sa uskutočňuje vizuálne. Výsledky sú v nasledujúcej tabuľke.

Aktivita účinných látok pri oddelenom ošetrovaní

Účinná látka	Množstvo [ppm]	Účinnosť [%]
I.1 (R = H)	25	79
	12,5	84
	5	79
	2,5	58
	1,25	27
I.2 (R = F)	25	79
	12,5	90
	2,5	27
	1,25	0
II.a (Pyrimethanil)	250	0
	50	0
	25	0
	12,5	0
	6,25	0
II.b (Mepanipyrim)	250	48
	50	27
	25	0
	12,5	0
	6,25	0
II.c (Cyprodinil)	250	69
	50	0
	25	0
	12,5	0
neošetrená kontrola	-/-	0

Aktivita synergických zmesí podľa vynálezu

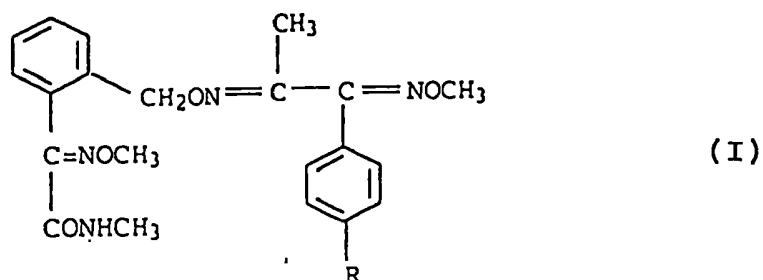
Synergická zmes			Stupeň účinnosti	
Účinná látka	ppm	Pomer	zistené	vypočítané
I.1 + II.a	5 + 50	1/10	90	79
	2,5 + 25	1/10	79	58
	1,25 + 12,5	1/10	58	27
	2,5 + 12,5	1/5	69	58
I.1 + II.b	25 + 250	1/10	95	89
	12,5 + 125	1/10	92	89
	2,5 + 25	1/10	84	58
	1,25 + 12,5	1/10	48	27
	1,25 + 6,25	1/5	58	27
I.1 + II.c	25 + 250	1/10	97	93
	12,5 + 125	1/10	95	84
I.2 + II.a	25 + 250	1/10	95	79
	2,5 + 25	1/10	79	27
	1,25 + 12,5	1/10	17	0
	2,5 + 12,5	1/5	74	27
	1,25 + 6,25	1/5	58	0
I.2 + II.b	25 + 250	1/10	95	89
	12,5 + 125	1/10	95	92
	2,5 + 25	1/10	90	27
	1,25 + 12,5	1/10	79	0
	2,5 + 12,5	1/5	69	27
I.2 + II.c	2,5 + 25	1/10	37	27
	1,25 + 12,5	1/10	17	0
	2,5 + 12,5	1/5	37	27

Priemyselná využiteľnosť

Amid oximéterkarboxylovej kyseliny a derivát pyrimidínu prípadne vo forme synergickej zmesi ako fungicídy pre poľnohospodárske a priemyselné účely.

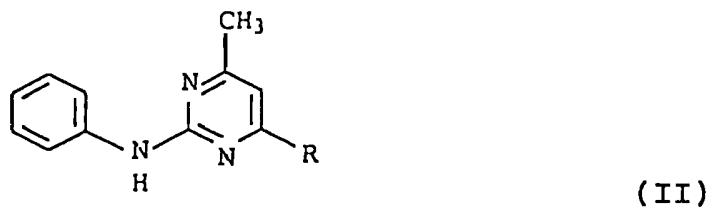
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fungicídna zmes vyznačujúca sa tým, že obsahuje v synergicky účinnom množstve amid oximéterkarboxylovej kyseliny všeobecného vzorca I



kde R znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu

a derivát pyrimidínu všeobecného vzorca II



kde R znamená metylovú, propin-1-ylovú alebo cyklopropylovú skupinu.

2. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje zlúčeninu všeobecného vzorca I v hmotnostnom pomere k zlúčenine všeobecného vzorca II 20 : 1 až 0,1 : 2.
3. Spôsob ničenia škodlivých húb vyznačujúci sa tým, že sa škodlivé huby, ich životné prostredie alebo nimi napadnuté rastliny, semená, pôda, plochy, materiály alebo priestory ošetrojú zlúčeninou všeobecného vzorca I a zlúčeninou všeobecného vzorca II podľa nároku 1.

4. Spôsob podľa nároku 3, vyznačujúci sa tým, že sa zlúčenina všeobecného vzorca I a zlúčenina všeobecného vzorca II nanášajú súčasne spoločne alebo oddelene alebo sa nanášajú následne.
5. Spôsob podľa nároku 3, vyznačujúci sa tým, že sa škodlivé huby, ich životné prostredie alebo nimi napadnuté rastliny, semená, pôda, plochy, materiály alebo priestory ošetrujú 0,01 až 0,5 kg/ha zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa nároku 1.
6. Spôsob podľa nároku 3, vyznačujúci sa tým, že sa škodlivé huby, ich životné prostredie alebo nimi napadnuté rastliny, semená, pôda, plochy, materiály alebo priestory ošetrujú 0,01 až 0,5 kg/ha zlúčeniny všeobecného vzorca II podľa nároku 1.
7. Použitie zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa nároku 1 na výrobu fungicídne účinnej synergickej zmesi podľa nároku 1.
8. Použitie zlúčeniny všeobecného vzorca II podľa nároku 1 na výrobu fungicídne účinnej synergickej zmesi podľa nároku 1.