

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 970311 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 970311

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A01N 43/50
A01N 61/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 17.07.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.01.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.01.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 17.07.1995 PCT/EP1995/002799
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.07.1994 DE 4426753

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Bayer Aktiengesellschaft**, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Dutzmann, Stefan**, HILDEN, SAKSA, (DE)
2 • **Erdelen, Christoph**, Germany, SAKSA, (DE)
3 • **Andersch, Wolfram**, Germany, SAKSA, (DE)
4 • **Dehne, Heinz-Wilhelm**, Germany, SAKSA, (DE)
5 • **Hartwig, Jürgen**, Germany, SAKSA, (DE)
6 • **Stenzel, Klaus**, DÜSSELDORF, SAKSA, (DE)
7 • **Krämer, Wolfgang**, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kasvituholaisten torjunta-aineita
Pesticider

Kasvituholaisten torjunta-aineita

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee kasvituholaisten torjunta-aineita, jotka sisältävät vaikuttavien aineiden yhdistelmänä määrättyjä hyönteisten nikotinergisten asetyylikoliinireseptorien agonisteja tai antagonisteja ja fungisideja, niiden valmistusta ja niiden käyttöä kasvituholaisten torjumiseksi.

Hyönteisten nikotinergisten asetyylikoliinireseptorien agonistit tai antagonistit ovat tunnettuja esim. seuraavista julkaisuista:

EP-hakemusjulkaisut nro 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389; DE-hakemusjulkaisut nro 3 639 877, 3 712 307; JP-hakemusjulkaisut nro 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 049 371, 03 279 359, 03 255 072; US-patenttijulkaisut nro 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404; PCT-patenttihakemukset nro WO 91/17 659, 91/4 965; FR-patenttihakemus nro 2 611 114; BR-patenttihakemus nro 8 803 621.

Tässä yhteydessä viitataan nimenomaan näissä julkaisuissa selitettyihin menettelyihin, menetelmiin, kaavoihin ja määritelmiin sekä julkaisuissa selitettyihin yksittäisiin valmistuksiin ja menetelmiin.

Fungisidiset vaikuttavat aineet kuten atsolijohdannaiset, arylibentsyylietterit, bentsamidit, morfoliiniyhdisteet ja muut heterosyklit ovat tunnettuja (vrt. K. H. Büchel "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung", s. 140 - 153, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977, EP-hakemusjulkaisu 0 040 345, DE-hakemusjulkaisuissa 2 324 010, 2 201 063, EP-hakemusjulkaisuissa 0 112 284, 0 304 758 ja DD-patenttijulkaisu 140 412).

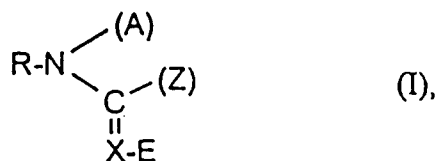
Määrättyjen nitrometyleenijohdannaisten ja fungisidisesti vaikuttavien aineiden seokset ja niiden käyttö tuholaistorjunta-aineina kasvinsuojelussa ovat jo tunnettuja (US-patenttijulkaisussa 4 731 385; JP-hakemusjulkaisussa 63-68 507, 63/68 505, 63/72 608, 63/72 609, 63/72 610). Määrättyjen avoketjuisten nitrometyleenien ja nitroguanidiinien ja fungisidien seokset ovat jo tunnettuja (JP-hakemusjulkaisussa 3 047 106; US-patenttijulkaisussa 5 181 587).

Syklopropyylikarboksamidien ja määrättyjen nitrometyleenien- tai nitroguanidiinijohdannaisten seokset ovat jo tunnettuja (JP-hakemusjulkaisussa 3 271 207);

Mm. imidaklopridin ja fungisidisesti vaikuttavien aineiden seokset ja niiden käyttö materiaalinsuojauksessa ja termiittejä vastaan, mutta ei niiden käyttö kasveja tuhoavia tuholaisia vastaan, ovat jo tunnettuja [EP-OS (Nit 259)]. Imidaklopridin ja atsolyylimetyylysykloalkaanien, erityisesti tritikonatsolin seokset tunnetaan EP-hakemusjulkaisusta 545 834.

Tähän saakka ei ole kuitenkaan ollut mitään tietoa siitä, että nitroguanidiinijohdannaiset ja fungisidit syklopropyylikarboksamideja lukuunottamatta ja tritikonatsoli voimistavat toistensa vaikutusta siinä määrin, että niitä voidaan käyttää erinomaisella tavalla kasvituholaisten torjunta-aineina siten, että kasvit sietävät niitä hyvin.

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee kasvituholaisten torjunta-aineita, jotka sisältävät yhdisteitä, joilla on yleinen kaava (I)



jossa

X on -CH= tai =N-,

E on elektroneja puoleena vetävä tähde, erityisesti nitro tai syaani,

R on valinnaisesti substituoitu heteroaryylialkyyli,

A on vety, alkyylili tai kaksifunktionaalinen ryhmä, joka on liittynyt tähteeseen Z,

Z on alkyylili, -NH, alkyylili, -N(alkyyli)₂ tai kaksifunktionaalinen ryhmä, joka on liittynyt tähteeseen A, seoksena fungisidisesti vaikuttavien aineiden kanssa lukuunottamatta syklopropyylikarboksamidijohdannaisia ja atsolyylimetyylisykloalkaaneja.

Keksintö koskee edullisesti kasvituholaisten torjunta-aineita, jotka sisältävät kaavan (I) mukaisina yhdisteinä sellaisia, joissa tähteet merkitsevät seuraavasti:

X on =CH- tai =N-,

E on NO₂ tai CN,

R on heteroaryylimetyyli, heteroaryylietyyli, joissa on kuuteen saakka rengasatomeja ja heteroatomit ovat N, O, S, erityisesti N.

Eriteltyinä mainittakoon tienyyli, furyyli, tiatsolyyli, imidatsolyyli, pyridyyli, jotka voivat valinnaisesti olla substituoituja.

Substituenttien edullisina esimerkkeinä mainittakoon edullisesti 1 - 4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia sisältävä alkyylili kuten metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli ja n-, iso- ja tert-butyyli; edullisesti 1 - 4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia sisältävä alkoksi kuten metoksi, etoksi, n-propyylioksi, isopropyylioksi ja n-, iso- ja tert-butyylioksi; edullisesti 1 - 4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia sisältävä alkyylitio kuten metyylitio, etyylitio, n-propyylitio, isopropyylitio ja n-, iso- ja tert-butyylitio; halogeenialkyylili, jossa on edullisesti 1 - 4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia ja edullisesti 1 - 5, erityisesti 1 - 3 halogeeniatomia, jolloin halogeeniatomit ovat samoja tai erilaisia ja halogeeniatomit ovat

edullisesti fluori, kloori tai bromi, erityisesti fluori, kuten trifluorimetyyli; hydroksi; halogeeni, edullisesti fluori, kloori, bromi ja jodi, erityisesti fluori, kloori ja bromi; syaani; nitro; amino; monoalkyyli- ja dialkyyli-amino, jossa on edullisesti 1 - 4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia alkyyli-ryhmää kohti, kuten metyyliamino, metyylietyyliamino, n-propyyliamino, isopropyyliamino ja metyyli-n-butyliamino;

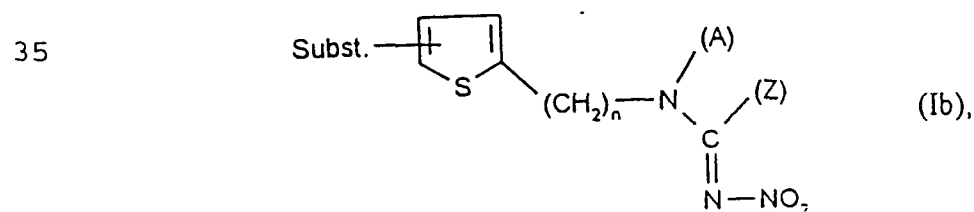
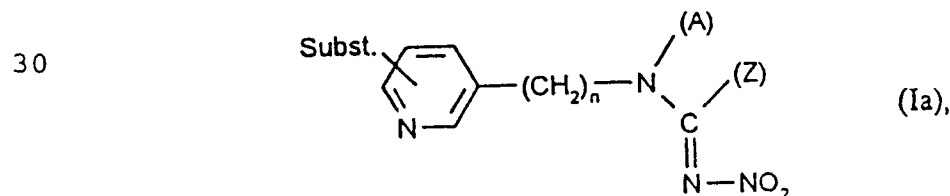
A on vety, C_1 - C_4 -alkyyli, erityisesti metyyli tai etyyli;

10 Z on C_1 - C_4 -alkyyli, erityisesti etyyli tai metyyli, -NH- (C_1 - C_4 -alkyyli), -N(C_1 - C_4 -alkyyli), tai

A ja Z muodostavat yhdessä niihin liittyvien atomien kanssa tyydyttyneen tai tyydyttymättömän heterosyklisen renkaan. Heterosyklisessä renkaassa voi lisäksi olla yksi tai
15 kaksi samanlaista tai erilaista heteroatomia ja/tai heteroryhmää. Heteroatomeina ovat edullisesti happi tai typpi ja heteroryhminä N-alkyyli, jolloin N-alkyyli-ryhmän alkyyli-lissä on edullisesti 1 - 4, erityisesti 1 tai 2 hiiliatomia. Alkyylinä mainittakoon metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli ja n-, iso- ja tert-butyli. Heterosyklisessä
20 renkaassa on 5 - 7, edullisesti 5 tai 6 rengasjäsentä.

Heterosyklisen renkaan esimerkkeinä mainittakoon pyrrolidiini, piperidiini, tiatsolidiini, piperatsiini, imidatsolidiini, heksametyyleeni-imiini, heksahydro-1,3,5-triatsiini, morfoliini, jotka voivat valinnaisesti olla substituoitu ja edullisesti metyyllillä.

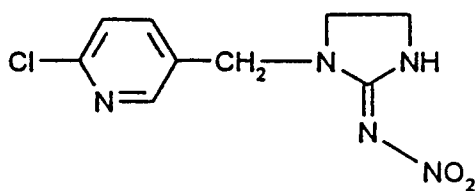
Aivan erityisen edullisina mainittakoon yhdisteet, joilla on yleiset kaavat (Ia) ja (Ib)



joissa n on 1 tai 2,
 substituoitu on jokin yllä mainituista substituentteista,
 erityisesti halogeeni, aivan erityisesti kloori,
 A ja Z merkitsevät kuten yllä.

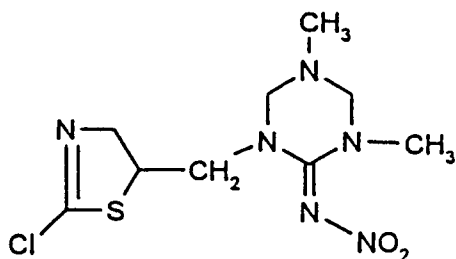
5 Eriteltyinä mainittakoon seuraavat yhdisteet:

10

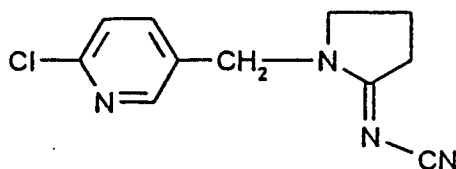


= imidacloprid

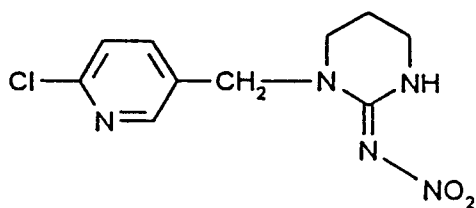
15



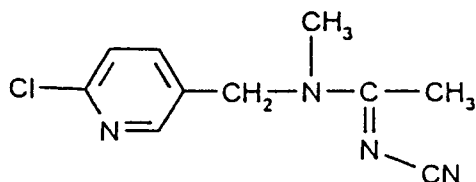
20



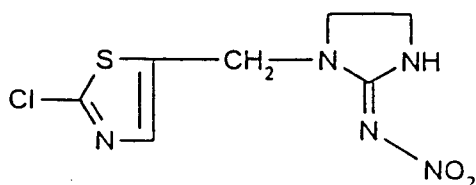
25



30

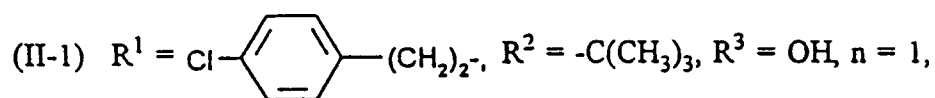
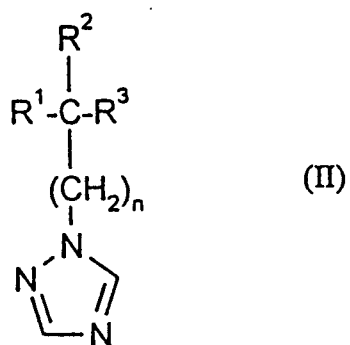


35

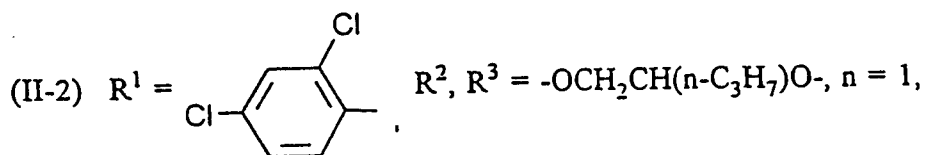


Kasvituholaisten keksinnön mukaisissa torjunta-aineissa käytettävien fungisidien esimerkkeinä mainittakoon:

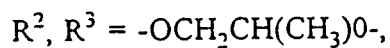
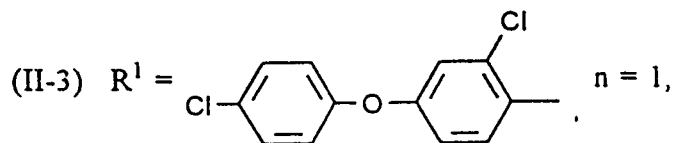
(1) Atsolijohdannaiset, joilla on kaava



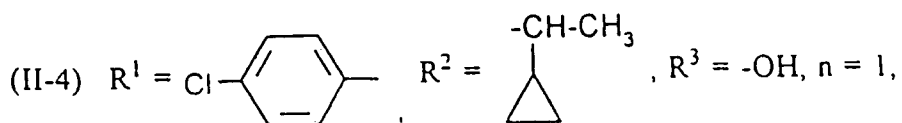
(Tebukonatsolit)



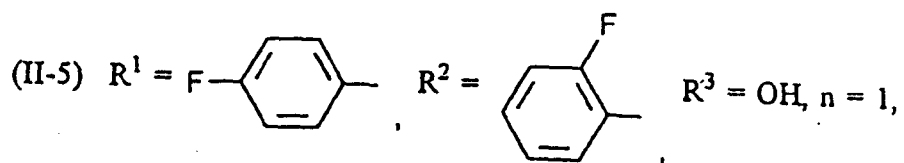
(Propikonatsolit)



(Difenkonatsolit)

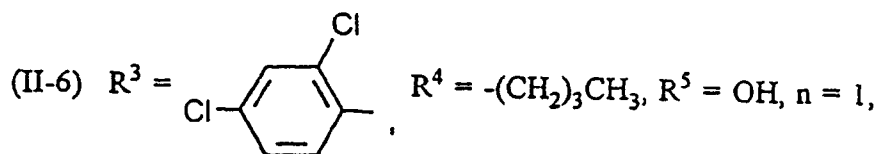


(Kyprokonatsolit)



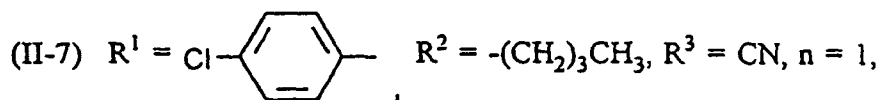
5

(Flutriafoli)



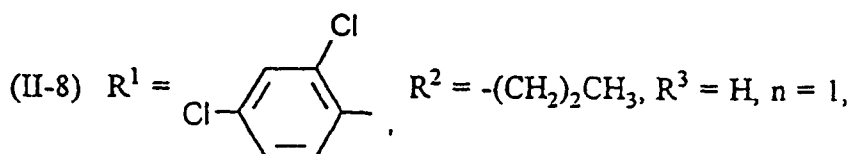
10

(Heksakonatsolit)



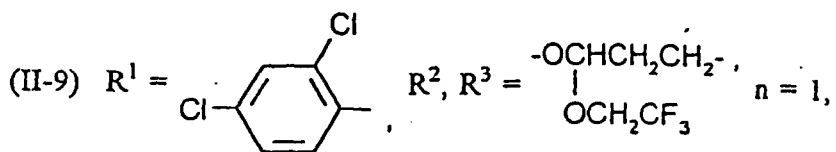
15

(Myklobutaniili)



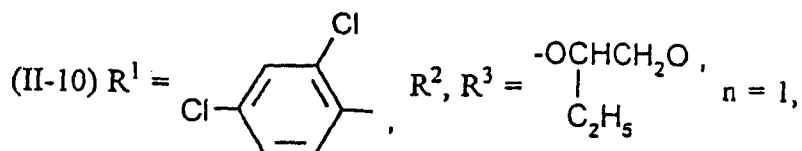
20

(Fenkonatsolit)



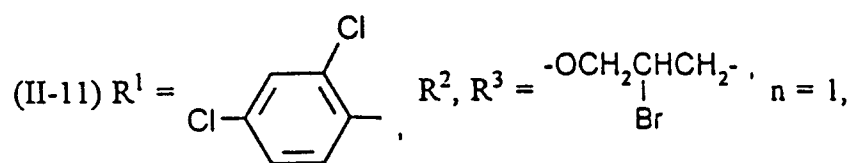
25

(Furkonatsolit)



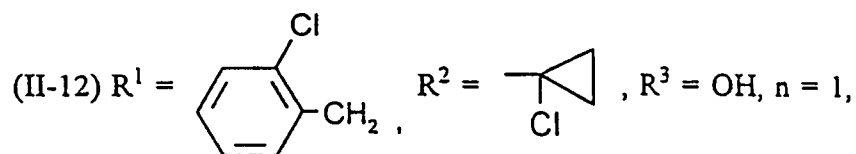
30

(Etakonatsolit)

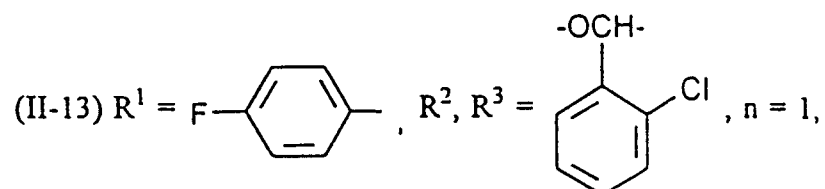


5

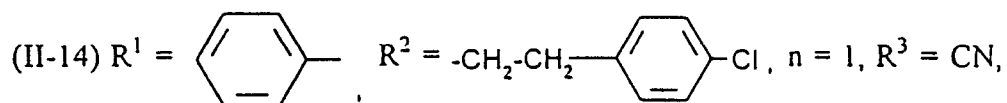
(Bromukonatsolit)



10

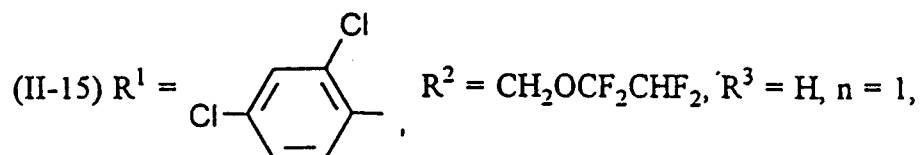


15



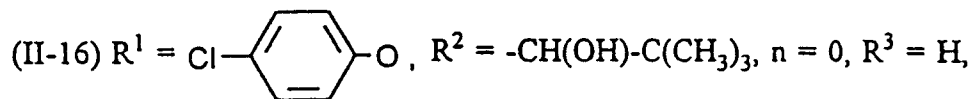
20

(Fenbukonatsolit)



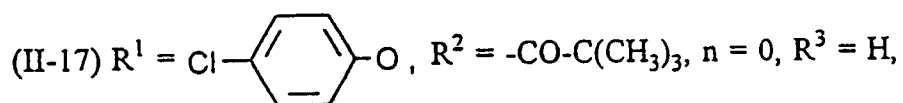
25

(Tetrakonatsolit)



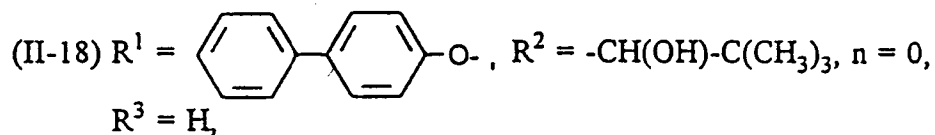
30

(Triadimenoli)



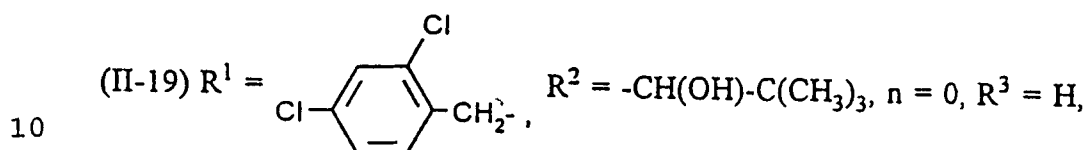
35

(Triadimefoni)



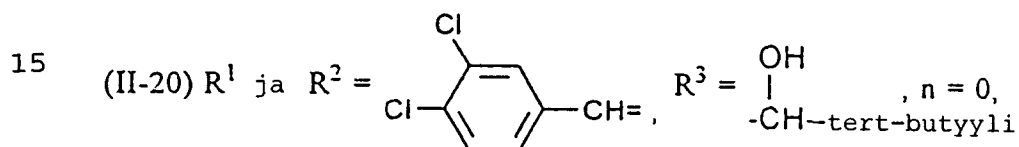
5

(Bitertanoli)



10

(Diklobutratsoli)

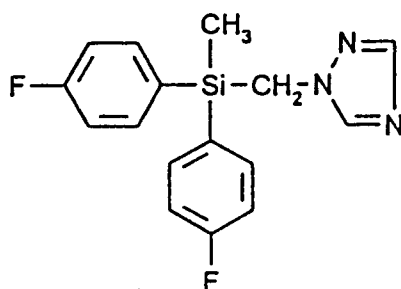


15

(Dinikonatsoli)

(2) Atsoli johdannaiset, joilla on kaava

20



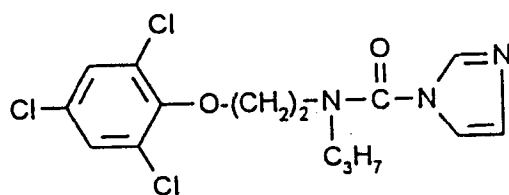
(III)

25

(Flusilatsoli)

(3) Atsoli johdannainen, jolla on kaava

30



(IV)

35

(Prokloratsi)

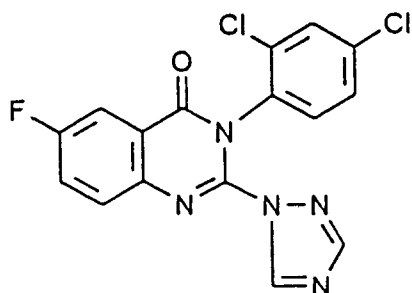
(4) Yhdiste

 S_x

(V)

(5) Atsolijohdannainen, jolla on kaava

5



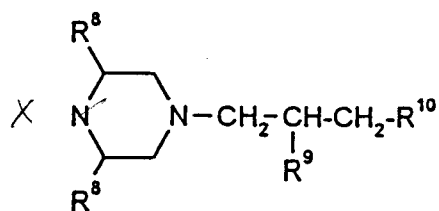
(VI)

10

(Flukinokonatsolit)

(6) Heterosykli, joilla on kaava

15



(VII)

20

(VII-1) $X = O, R^8 = CH_3, R^9 = H, R^{10} = C_{10}H_{21}$

(Tridemorfi)

(VII-2) $X = O, R^8 = CH_3, R^9 = H, R^{10} = C_9H_{19}$

(Aldimorpi)

25

(VII-3) $X = O, R^8 = CH_3, R^9 = CH_3, R^{10} =$

(Fenpropimorfi)

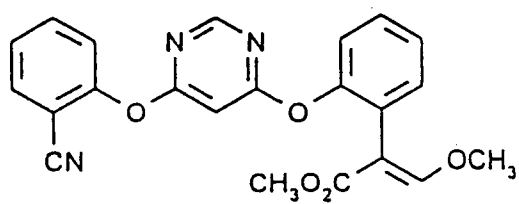
30

(VII-4) $X = CH_2, R^8 = H, R^9 = CH_3, R^{10} =$

(Fenopropidiini)

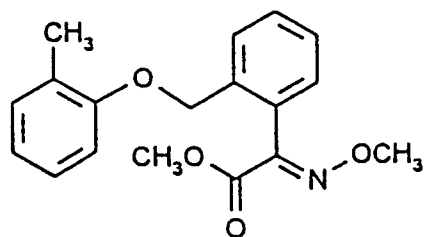
35

(7) Yhdiste, jolla on kaava



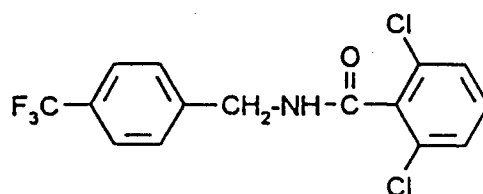
(VIII)

(8) Yhdiste, jolla on kaava



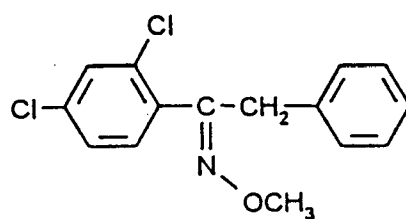
(IX)

(9) Yhdiste, jolla on kaava



(X)

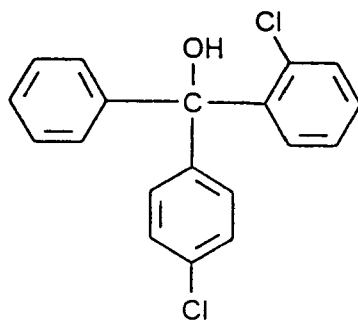
(10) Yhdiste, jolla on kaava



(XI)

(Pyrifenoksi)

(11) Yhdiste, jolla on kaava

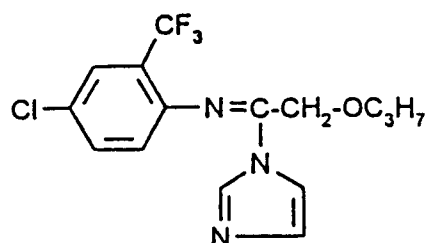


(XII)

(Fenarimoli)

(12) Yhdiste, jolla on kaava

5



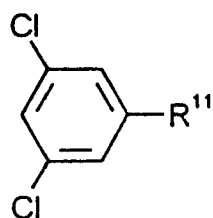
(XII)

(Triflumitsolit)

10

(13) Yhdiste, jolla on kaava

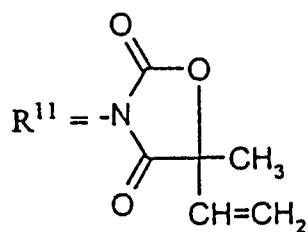
15



(XIV)

(XIV-1)

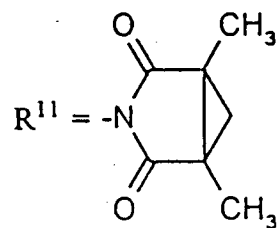
20



(Vinklotsoliini)

25

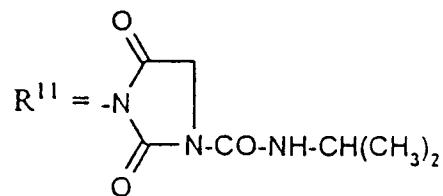
(XIV-2)



(Prokymidoni)

30

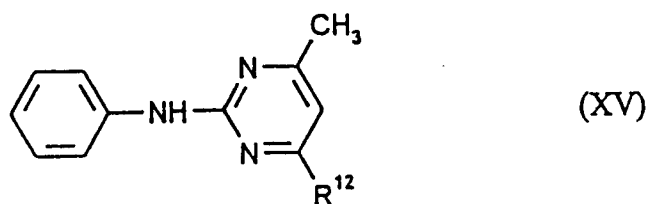
(XIV-3)



(Iprodioni)

35

(14) Yhdisteet, joilla on kaava



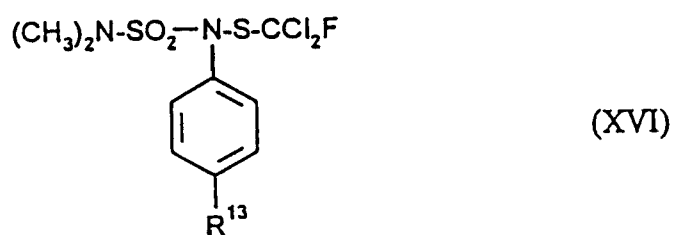
(XV-1) $R^{12} = CH_3$

(Pyrimetaniili)

10 (XV-2) $R^{12} = C \equiv C - CH_3$

(Mepanipyriimi)

(15) Yhdisteet, joilla on kaava



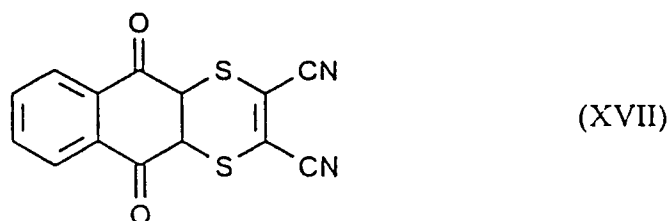
20 (XVI-1) $R^{13} = H$

(Diklorfluanidi)

(XVI-2) $R^{13} = CH_3$

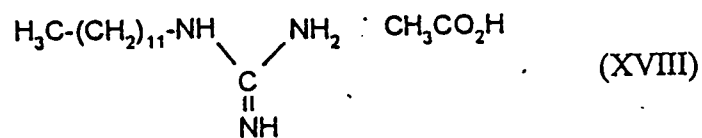
(Tolylfluanidi)

(16) Yhdiste, jolla on kaava



30 (Ditianoni)

(17) Yhdiste, jolla on kaava

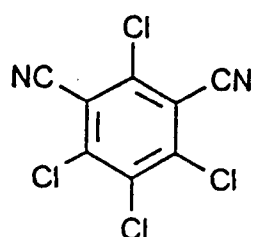


5

(Dodiini)

(18) Yhdiste, jolla on kaava

10



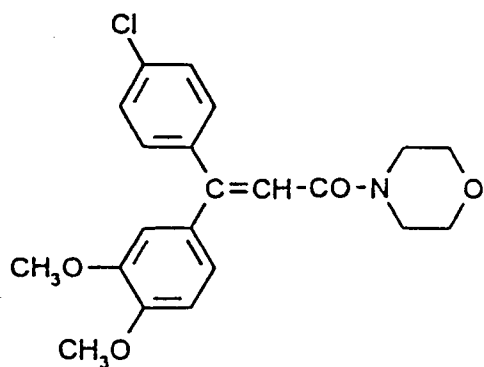
(XIX)

15

(Klorotaloniili)

(19) Yhdiste, jolla on kaava

20



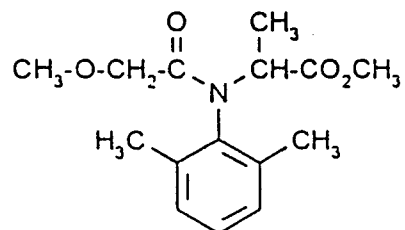
(XX)

25

(Dimetomorfi)

(20) Yhdiste, jolla on kaava

30

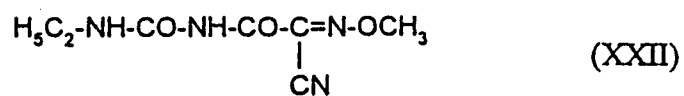


(XXI)

35

(Metalaksyli)

(21) Yhdiste, jolla on kaava

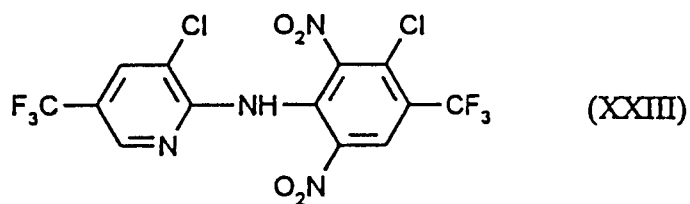


5

(Kymoksaniili)

(22) Yhdiste, jolla on kaava

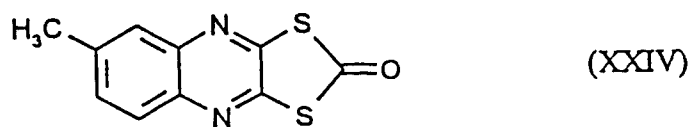
10



(Flutatsinaami)

(23) Yhdiste, jolla on kaava

15



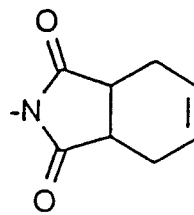
(24) Yhdisteet, joilla on kaava

20



(XXV-1)

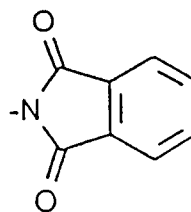
$\text{R}^{14} =$



25

(XXV-2)

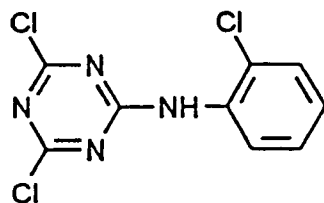
$\text{R}^{14} =$



30

(25) Yhdiste, jolla on kaava

5

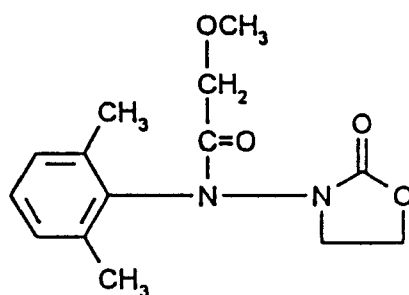


(XXVI)

(Anilatsiini)

(26) Yhdiste, jolla on kaava

10



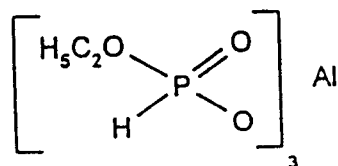
15

(XXVII)

(Oksadiksyyli)

(27) Yhdiste, jolla on kaava

20

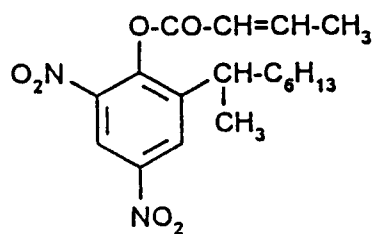


(XXVIII)

(Fosetyyli AL)

25

(28) Yhdiste, jolla on kaava



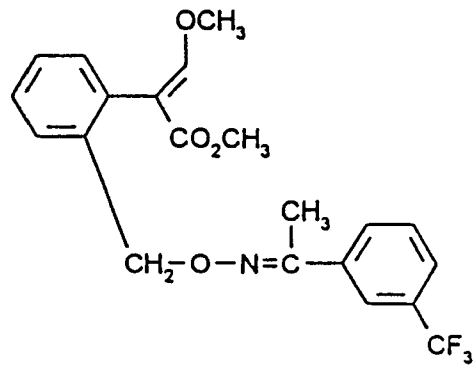
30

(XXIX)

(Dinkappi)

(29) Yhdiste, jolla on kaava

5

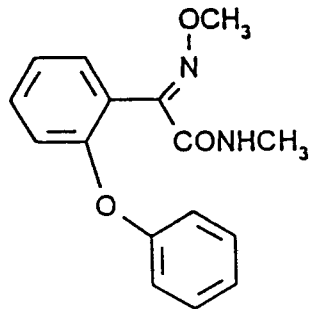


(XXX)

10

(30) Yhdiste, jolla on kaava

15

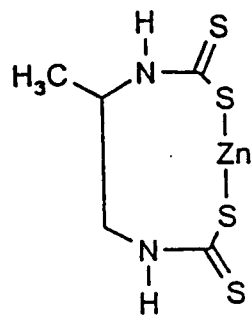


(XXXI)

20

(31) Yhdiste, jolla on kaava

25

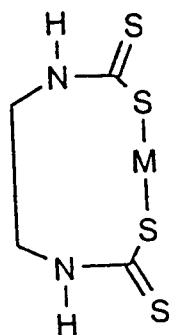


(XXXII)

(Antrakoli)

(32) Yhdisteet, joilla on kaava

30



(XXXIII)

35

(XXXIII-1) $M = \text{Zn}$

(Zinebi)

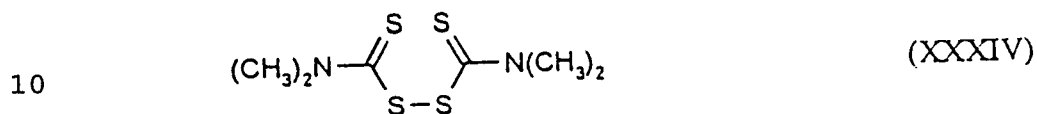
(XXXIII-2) $M = \text{Mn}$

(Manebi)

5 (XXXIII-3) $M = \text{Mn/Zn}$

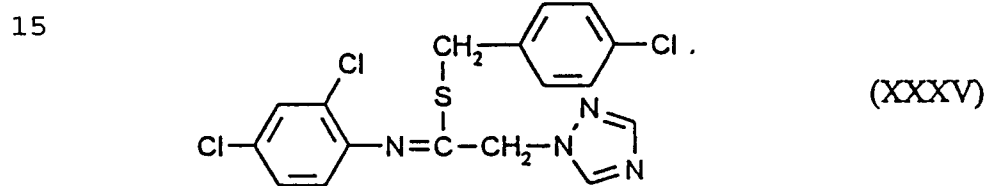
(Mankozebi)

(33) Yhdiste, jolla on kaava



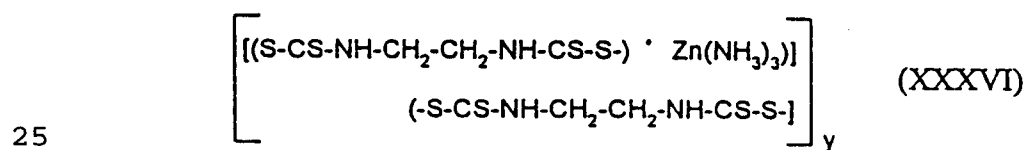
(Tiraami)

(34) Yhdiste, jolla on kaava



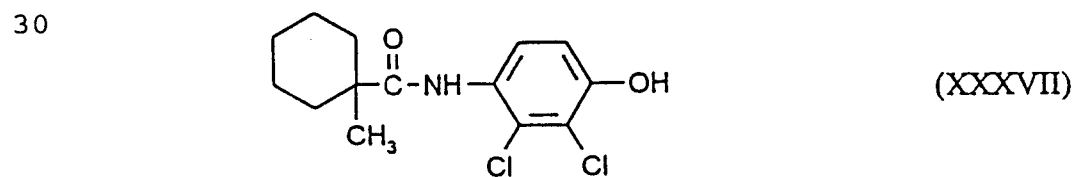
20 (Tymibenkonatsolit)

(35) Yhdiste, jolla on kaava



(Metriraami)

(36) Yhdiste, jolla on kaava



35 (37) Yhdiste, jolla on kaava



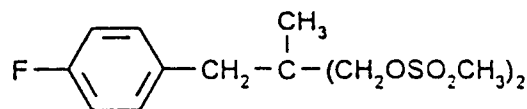
10



(39) 8-tert-butyyl-2-(N-etyyli-N-n-propyyliamino)-
metyyli-1,4-diokspiro[4,5]dekaani, jolla on kaava

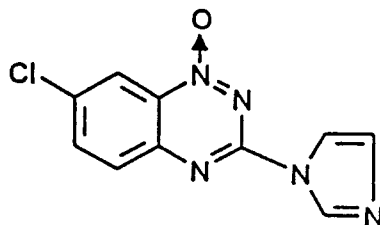


30



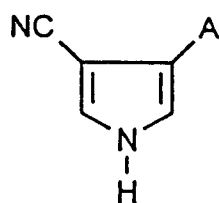
(41) Yhdiste, jolla on kaava

5



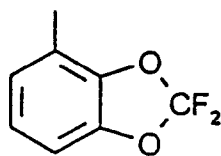
(42) Yhdiste, jolla on kaava

10



15

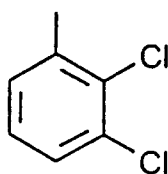
A =



Fludioksoniili

20

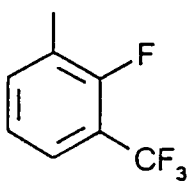
A =



Fenpikloniili

25

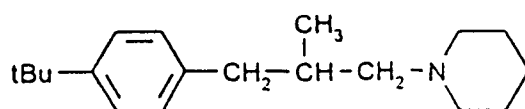
A =



30

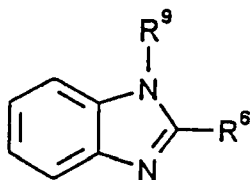
(43) Yhdiste, jolla on kaava

35



(44) Bentsimidatsoli, jolla on kaava

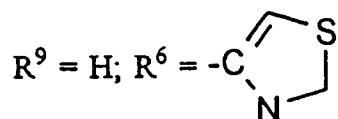
5



$R^9 = \text{CONHtBu}; R^6 = -\text{NHCOOMe}$

Benomyyli

10



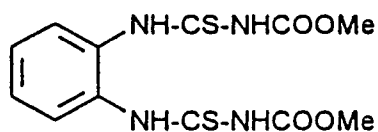
Tiabendatsoli

$R^9 = \text{H}; R^6 = -\text{NHCOOMe}$

Karbendatsiini

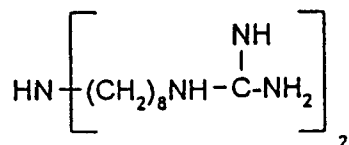
(45) Yhdiste, jolla on kaava

15



20

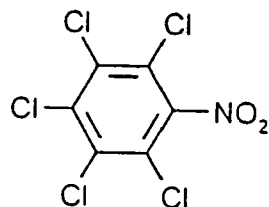
(46) Yhdiste, jolla on kaava



25

(47) Yhdiste, jolla on kaava

30



Kaavan (I) mukaiset vaikuttavat aineet tunnetaan esim. EP-hakemusjulkaisusta 192 060.

Myös fungisidisesti vaikuttavat aineet ovat tunnettuja.

Niinpä selitetään esim. seuraavissa julkaisuissa:

(1) Yhdisteet, joilla on kaava (I)

5 DE-hakemusjulkaisu 2 201 063

DE-hakemusjulkaisu 2 324 010

DE-hakemusjulkaisu 2 737 489

DE-hakemusjulkaisu 3 018 866

DE-hakemusjulkaisu 2 551 560

10 EP-hakemusjulkaisu 47 594

DE-hakemusjulkaisu 2 735 872

(2) Yhdiste, jolla on kaava (III)

EP-hakemusjulkaisu 68 813

US-patenttijulkaisu 4 496 551

15 (3) Yhdiste, jolla on kaava (IV)

DE-hakemusjulkaisu 2 429 523

DE-hakemusjulkaisu 2 856 974

US-patenttijulkaisu 4 108 411

(6) Yhdiste, jolla on kaava (VII)

20 DL-hakemusjulkaisu 140 041

(7) Yhdiste, jolla on kaava (VIII)

EP-hakemusjulkaisu 382 375

(8) Yhdiste, jolla on kaava (IX)

EP-hakemusjulkaisu 515 901

25 (9) Yhdiste, jolla on kaava (X)

EP-hakemusjulkaisu 314 422

(10) Yhdiste, jolla on kaava (XI)

EP-hakemusjulkaisu 49 854

(11) Yhdiste, jolla on kaava (XII)

30 DE-hakemusjulkaisu 1 770 288

US-patenttijulkaisu 3 869 456

(13) Yhdisteet, joilla on kaava (XIV)

DE-hakemusjulkaisu 2 207 576

US-patenttijulkaisu 3 903 090

35 US-patenttijulkaisu 3 755 350

US-patenttijulkaisu 3 823 240

(14) Yhdisteet, joilla on kaava (XV)

EP-hakemusjulkaisu 270 111

(19) Yhdiste, jolla on kaava (XX)

5 EP-hakemusjulkaisu 219 756

(34) Yhdiste, jolla on kaava (XXXV)

US-patenttijulkaisu 4 512 989

(38) Yhdisteet, joilla on kaava (XXXIX)

EP-hakemusjulkaisu 398 692.

10 Yhdisteitä ryhmistä (15), (16), (17), (18), (23),
(34), (25), (28), (31), (32), (33) ja (38) - (47) on seli-
tetty esim. teoksessa K. H. Büchel, "Pflanzenschutz und
Schädlingsbekämpfung", s. 121 - 153, Georg Thieme-Verlag,
Stuttgart, 1977. Ryhman (39) yhdiste tunnetaan EP-hakemus-
15 julkaisusta 281 842.

Keksinnön mukaiset vaikuttavien aineiden yhdistel-
mät sisältävät kaavan (I) mukaisen vaikuttavan aineen li-
säksi vähintään yhtä fungisidisesti vaikuttavaa ainetta
valittuna esim. ryhmistä (1) - (47). Ne voivat lisäksi
20 sisältää muitakin vaikuttavia aineita sekä tavanomaisia
apu- ja lisäaineita ja laimentimia.

Jos keksinnön mukaiset vaikuttavien aineiden yhdis-
telmät sisältävät vaikuttavia aineita määrätyissä paino-
suhteissa, seoksilla on selvä synergistinen vaikutus. Vai-
kuttavien aineiden yhdistelmien sisältämien vaikuttavien
25 aineiden painosuhteet voivat kuitenkin vaihdella suhteel-
lisen laajalla alueella. Yhtä paino-osaa kohti kaavan (I)
mukaista vaikuttavaa ainetta käytetään yleensä 0,1 - 10
paino-osaa, edullisesti 0,3 - 3 paino-osaa fungisidisesti
30 vaikuttavaa ainetta esim. ryhmistä (1) - (48).

Keksinnön mukaisilla vaikuttavien aineiden yhdis-
telmillä on erittäin hyviä fungisidisia ominaisuuksia.
Niitä voidaan ennen kaikkea käyttää kasvipatogeenisten
sienien, esim. Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytri-

diomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes jne. torjumiseksi.

Keksinnön mukaiset vaikuttavien aineiden yhdistelmät sopivat erityisen hyvin viljasairauksien torjuntaan
 5 esimerkkeinä Erysiphe, Cochliobolus, Septoria, Pyrenophora ja Leptosphaeria, vihanneksia, viiniä ja hedelmiä vaivavien sienien torjuntaan esimerkkeinä Venturia tai Podosphaera omenoissa, Uncinula viiniköynnöksissä tai Sphaero-
 teca kurkuissa.

10 Vaikuttavien aineiden yhdistelmät sopivat myös eläinkuntaan kuuluvien tuholaisten, edullisesti niveljal-
 kaisten, erityisesti hyönteisten torjuntaan, joita esiin-
 tyy maataloudessa, viljelymetsissä, varastojen ja mate-
 riaalien suojauksessa sekä hygieniasektorilla. Ne tehoavat
 15 normaalisti herkkiin ja resistentteihin lajeihin sekä
 kaikkiin tai yksittäisiin kehitysvaiheisiin. Yllä mainit-
 tuihin tuholaisiin kuuluvat:

Isopoda-lahkosta esim. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

20 Diplopoda-lahkosta esim. Blaniulus guttulatus.

Chilopoda-lahkosta esim. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

Symphyla-lahkosta esim. Scutigera immaculata.

Thysanura-lahkosta esim. Lepisma saccharina.

25 Collembola-lahkosta esim. Onychiurus armatus.

Orthoptera-lahkosta esim. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

30 Dermaptera-lahkosta esim. Forficula auricularia.

Isoptera-lahkosta esim. Reticulitermes spp.

Anoplura-lahkosta esim. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.

Mallophaga-lahkosta esim. Trichodectes spp., Dama-
linea spp.

Thysanoptera-lahkosta esim. Hercinothrips femora-
lis, Thrips tabaci.

- 5 Heteroptera-lahkosta esim. Eurygaster spp., Dysder-
cus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhod-
nius prolixus, Triatoma spp.

- Homoptera-lahkosta esim. Aleurodes brassicae, Bemis-
sia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
10 Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae,
Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis,
Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalo-
siphum padi, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Empo-
asca spp., Euscelis bilibatus, Nephrotettix cincticeps,
15 Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hede-
rae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

- Lepidoptera-lahkosta esim. Pectinophora gossypiell-
la, Bupalus piniarius,
20 Cheimatoxia brumata, Lithocolletis blancardella, Hypono-
meuta padella,

- Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Eupro-
ctis chrysorrhoea, Kymantria spp., Bucculatrix thurberiel-
la, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Fel-
tia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exi-
25 gua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura,
Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella,
Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia
kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella,
30 Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia
podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia
ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

- Coleoptera-lahkosta esim. Anobium punctatum, Rhizo-
pertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides ob-
35 tectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa

decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceutorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Hymenoptera-lahkosta esim. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Diptera-lahkosta esim. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., j Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Kasvien hyvä kyky sietää vaikuttavien aineiden yhdistelmiä kasvisairauksien torjunnassa vaadittavina konsentraatioina mahdollistaa maanpäällisten kasvinosien, kasvi-istukkaiden ja siemenviljan ja maaperän käsittelyn.

Keksinnön mukaiset vaikuttavien aineiden yhdistelmät voidaan muuttaa tavanomaisiksi formulaateiksi kuten liuoksiksi, emulsioiksi, suspensioiksi, jauheiksi, vaahdoiksi, tahnoiksi, granulaateiksi, aerosoleiksi, mikrokapsелеiksi polymeerisissä aineissa ja vaipoitusmassoissa siemenviljaa varten, sekä ULV-formulaateiksi.

Nämä formulaatit valmistetaan tavalliseen tapaan esim. sekoittamalla vaijuttavat aineet ja täyteaineita eli nestemäisiä täyteaineita, paineistettuja nesteytettyjä kaasuja ja/tai kiinteitä kantaja-aineita valinnaisesti käyttämällä pinta-aktiivisia aineita eli emulgointiaineita

ja/tai dispergointiaineita ja/tai vaahtoa muodostavia aineita. Käytettäessä vettä täyteaineena voidaan apuliuotteina käyttää esim. myös orgaanisia liuotteita. Nestemäisinä liuotteina tulevat olennaisesti kysymykseen aromaattit

5 kuten ksyleeni, tolueeni tai alkyylinaftaleenit, klooratut aromaattit tai klooratut, alifaattiset hiilivedyt kuten klooribentseenit, kloorietyleenit tai metyleenikloridi, ali faattiset hiilivedyt kuten sykloheksaani tai parafii-

10 nit kuten maaöljyfraktiot, alkoholit kuten butanoli tai glykoli sekä niiden eetterit ja esterit, ketonit kuten asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyryliketoni tai sykloheksanoni, voimakkaasti pooliset liuotteet kuten dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi, sekä vesi. Nesteytetyillä, kaasumaisilla täyteaineilla tai kantaja-ai-

15 neilla tarkoitetaan nesteitä, jotka ovat kaasumaisia normaalilämpötilassa ja normaalipaineessa, esim. aerosoliponekaasut kuten halogeeni hiilivedyt sekä butaani, propaani, typpi ja hiilidioksidi. Kiinteinä kantajaineina tulevat kysymykseen esim. jauhetut luonnonkivilajit kuten kao-

20 liinit, savimaat, talkki, liitu, kvartsi, attapulgiitti, montmorilloniitti tai piimaa ja synteettiset, jauhetut kivilajit kuten voimakkaasti dispergoitunut piihappo, alumiinioksidi ja silikaatit. Granulaattien kiinteinä kanta-

25 ja-aineina tulevat kysymykseen esim. murskatut ja lajitellut luonnonkivilajit kuten kalsiitti, marmori, hohkakivi, sepioliitti, dolomiitti sekä epäorgaanisista ja orgaanisista jauheista saadut synteettiset granulaatit ja orgaanisesta materiaalista kuten sahajauhoista, kookospähkinän kuorista, maissintähkistä ja tupakanvarsista saadut granu-

30 laatit. Emulgointiaineina ja/tai vaahtoa muodostavina aineina tulevat kysymykseen esim. ionoitumattomat ja anioniset emulgointiaineet kuten polyoksietyleenirasvahappoeetterit, polyoksietyleenirasva-alkoholieetterit, esim. alkyylariyylipolyglykolieetterit, alkyylisulfonaatit, alkyylisulfa-

35 sulfaatit, ariyylisulfonaatit sekä valkuaishydrolysaatit.

Dispergointiaineina tulevat kysymykseen esim. ligniini/sulfiittijäteliemet ja metyyliiselluloosa.

Formulaateissa voidaan käyttää tarttumisaineita kuten karboksimeyyliiselluloosaa, luonnossa esiintyviä ja synteettisiä jauhemaisia, rakeisia tai lateksimaisia polymeerejä kuten arabikumia, polyvinyylialkoholia, polyvinyylisetaattia sekä luonnossa esiintyviä fosfolipidejä kuten kefaliineja ja lesitiinejä, ja synteettisiä fosfolipidejä. Muina lisäaineina voivat olla mineraali- ja kasviöljyt.

Voidaan käyttää väriaineita kuten epäorgaanisia pigmenttejä, esim. rautaoksidia, titaanioksidia, ferrosyaanisinistä, ja orgaanisia väriaineita kuten alitsariini-, atso- ja metalliftalosyaaniväriaineita ja hivenravinteita kuten raudan, mangaanin, boorin, kuparin, koboltin, molybdeenin ja sinkin suoloja.

Formulaatit sisältävät yleensä 0,1 - 95 paino-% vaikuttavaa ainetta, edul lisesti 0,5 - 90 %.

Keksinnön mukaiset vaikuttavien aineiden yhdistelmät voivat olla formulaateissa seoksena muiden tunnettujen vaikuttavien aineiden kuten fungisidien, insektisidien, akarisidien ja herbisidien kanssa sekä seoksina lanoitteiden ja kasvien kasvunsäateiden kanssa.

Vaikuttavien aineiden yhdistelmiä voidaan käyttää sellaisinaan, formulaattiensa tai niistä valmistettujen käyttömuotojensa muodossa kuten käyttövalmiina liuoksina, emulgoituvina konsentraatteina, emulsioina, suspensioina, sirotteina, liukoisina jauheina ja granulaatteina.

Käyttö tapahtuu tavalliseen tapaan esim. valelemalla, ruiskuttamalla, suihkuttamalla, sirottamalla, sivelemällä, kuivapeittaamalla, kostepeittaamalla, märkäpeittaamalla, lietepeittaamalla tai kuorruttamalla.

Kasvinosia käsiteltäessä voivat vaikuttavien aineiden konsentraatiot käyttömuodoissa vaihdella laajoissa

rajoissa. Ne ovat yleensä välillä 1 ja 0,0001 paino-%, edullisesti välillä 0,5 ja 0,001 %.

Kylvösiemenien käsittelyssä on yleensä käytettävä vaikuttavien aineiden määriä 0,001 - 50 g per kilogramma
5 kylvösiementä, edullisesti 0,01 - 10 g.

Maaperän käsittelyssä on vaikutuskohteessa käytettävä vaikuttavien aineiden konsentraatioita 0,00001 - 0,1 paino-%, edullisesti 0,0001 - 0,02 paino-%.

Keksinnön mukaisten vaikuttavien aineiden yhdistelmien hyvä fungisidinen vaikutus ilmenee seuraavista esimerkeistä. Yksittäisten vaikuttavien aineiden tai tunnettujen vaikuttavien aineiden yhdistelmien fungisidinen vaikutus voi olla heikko, mutta seuraavien esimerkkien taulukoista käy yksiselitteisesti ilmi, että keksinnön mukaisen vaikuttavien aineiden yhdistelmien havaittu vaikutus
10 on suurempi kuin yksittäisten vaikuttavien aineiden vaikutusten summa ja myös suurempi, kuin tunnettujen vaikuttavien aineiden yhdistelmien vaikutukset.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään kaavan (I) mukaisena vaikuttavana aineena imidaklopridia. Samoin käytetyt fungisidisesti vaikuttavat aineet ilmenevät esimerkeistä.
20

Esimerkki A

Drechslera graminea-testi (ohra)/kylvösiemenen käsittely (syn. Helminthosporium gramineum)
25

Vaikuttavia aineita käytettiin kuivapeittausaineina. Ne valmistettiin jatkamalla kulloinenkin vaikuttava aine jauhetulla kivilajilla hienojakoiseksi seokseksi, joka mahdollistaa tasaisen jakautumisen kylvösiemenen pinnalle.
30

Peittaus suoritettiin siten, että saastutettua kylvösiementä ja peittausainetta ravisteltiin 3 minuuttia lasikolvissa.

Kylvösiemen, joka oli peitetty seulottuun, kosteaan standardimultaan, asetettiin suljetuissa petrimaljoissa
35

jääkaappiin kymmeneksi vuorokaudeksi lämpötilassa 4 °C. Ohra ja valinnaisesti myös sieni-itiöt alkoivat tänä aikana itää. Sitten esi-idätetty ohra kylvettiin 2 x 50 jyvää 3 cm:n syvyyteen standardimultaan ja viljeltiin kasvi-
 5 huoneessa lämpötilassa noin 18 °C kylvölaatikoissa, joita valotettiin 15 tuntia päivittäin.

Noin 3 viikkoa kylvön jälkeen kasveista arvioitiin viirutautiin viittaavat oireet.

Imidaklopridin, rebukonatsolin, kaptaanin, eupareeni M:n, bitertanolin, triatsoksidin, tiraamin, fludioksoniilin seokset paransivat tällöin selvästi vaikutusta verrattuna käsittelyyn yksittäisillä vaikuttavilla aineilla.
 10

Esimerkki B

Fusarium nivale-testi (vehnä)/kylvösiemenen käsittely
 15

Vaikuttavia aineita käytettiin kuivapeittausaineina. Ne valmistettiin jatkamalla kulloinenkin vaikuttava aine jauhetulla kivilajilla hienojakoiseksi seokseksi, joka mahdollistaa tasaisen jakautumisen kylvösiemenen pinnalle.
 20

Peittaus suoritettiin siten, että saastutettua kylvösiementä ja peittausainetta ravisteltiin 3 minuuttia lasikolvissa.

Vehnä kylvettiin 2 x 100 jyvää 1 cm:n syvyyteen standardimultaan ja sitä viljeltiin kasvihuoneessa lämpötilassa noin 10 °C ja ilman suhteellisessa kosteudessa noin 95 % kylvölaatikoissa, joita valotettiin 15 tuntia päivittäin.
 25

Noin 3 viikkoa kylvön jälkeen kasveista arvioitiin lumihomeeseen viittaavat oireet.
 30

Imidaklopridin, eupareenin, guatsatiinin, triadimenolin, difenkonatsolien, fenpikloniilin seokset paransivat tällöin selvästi vaikutusta verrattuna käsittelyyn yksittäisillä vaikuttavilla aineilla.

Esimerkki C**Phaedon-toukkatesti**

Liuote: 7 paino-osaa dimetyyliformamidia, emulgointiaine: 1 paino-osa alkyliaryylipolyglykolieetteriä

5 Sopivan vaikuttavia aineita sisältävän valmisteeseen valmistamiseksi sekoitettiin 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta ja ilmoitettu määrä liuotetta ja ilmoitettu määrä emulgointiainetta ja konsentraatti laimennettiin vedellä haluttuun konsentraatioon.

10 Kaalinlehtiä (*Brassica oleracea*) käsiteltiin kastamalla ne vaikuttavaa ainetta sisältävään, konsentraatioltaan halutunlaiseen valmisteeseen ja saatutettiin sinappikuoriaisen (*Phaedon cochleariae*) toukilla lehtien ollessa vielä märkiä.

15 Kuolleisuus prosentteina määritettiin 7 vrk kuluttua.

imidaklopridin seokset
 20 Anilatsiinin, benomyylin, bitertanolin, kaptaanin, diklofluaniidin, mankozebin, manebin, metalaksyylin, prokloratsin, prokymidonin, rikin, tolylfluaniidin, triadimefonin, triadimenolin *seokset* paransivat tällöin selvästi vaikutusta verrattuna kasittelyyn yksittäisillä vaikuttavilla aineilla.

Esimerkki D**Myzus-testi**

25 **Liuote: 7 paino-osaa dimetyyliformamidia, emulgointiaine: 1 paino-osa alkyliaryylipolyglykolieetteriä**

30 Sopivan vaikuttavia aineita sisältävän valmisteeseen valmistamiseksi sekoitettiin 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta ja ilmoitettu määrä liuotetta ja ilmoitettu määrä emulgointiainetta ja konsentraatti laimennettiin vedellä haluttuun konsentraatioon.

35 Kaalinlehtiä (*Brassica oleracea*), jotka olivat persikkalehtikirvan (*Myzus persicae*) voimakkaasti saastuttamia, käsiteltiin kastamalla ne vaikuttavaa ainetta sisältävään, konsentraatioltaan halutunlaiseen valmisteeseen.

DE-teleiti

Kuolleisuus prosentteina määritettiin 6 vrk kuluttua.

Imidaklopridin, bitertanolin, fenpropimorfin, prokloratsin, tebukonatsolin seokset paransivat tällöin selvästi vaikutusta verrattuna käsittelyyn yksittäisillä vaikuttavilla aineilla.

Esimerkki E

Botrytis-testi (papu)/suojaava

Liuote: 4,7 paino-osaa asetonia, emulgointiaine: 0,3 paino-osaa alkyliaryylipolyglykolieetteriä

Sopivan vaikuttavia aineita sisältävän valmisteen valmistamiseksi sekoitettiin 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta ja ilmoitetut määrät liuotetta ja emulgointiainetta ja konsentraatti laimennettiin vedellä haluttuun konsentraatioon.

Suojausvaikutuksen testaamiseksi ruiskutettiin nuorille kasveille vaikuttavaa ainetta sisältävää valmistetta tippuvan märiksi. Ruiskutetun pinnoitteen kuivumisen jälkeen jokaiselle lehdelle asetettiin kaksi pientä, Botrytis cinerean saastuttamaa agarpalasta. Inokuloidut kasvit asetettiin himmennettyyn, kosteaan kammioon 20 °C:ssa. Kolmen vuorokauden kuluttua inokuloinnista arvosteltiin lehdillä olevien saastumisläiskien koko.

Imidaklopridin, prokymidonin, tolyfluandidin, tebukonatsolin seokset paransivat tällöin selvästi vaikutusta verrattuna käsittelyyn yksittäisillä yhdisteillä.

Esimerkki F

Podosphaera-testi (omena)/suojaava

Liuote: 4,7 paino-osaa asetonia, emulgointiaine: 0,3 paino-osaa alkyliaryylipolyglykolieetteriä

Sopivan vaikuttavia aineita sisältävän valmisteen valmistamiseksi sekoitettiin 1 paino-osa vaikuttavaa ainetta ja ilmoitetut määrät liuotetta ja emulgointiainetta ja konsentraatti laimennettiin vedellä haluttuun konsentraatioon.

Suojavaikutuksen testaamiseksi ruiskutettiin nuorille kasveille vaikuttavaa ainetta sisältävää valmistetta tippuvan märiksi. Ruiskutetun pinnoitteen kuivumisen jälkeen kasvit inokuloitiin pölyttämällä omenahärmän aiheuttajan *Podosphaera leucotrican* konidioilla.

Kasvit asetettiin sitten kasvihuoneeseen lämpötilassa 23 °C ja ilman suhteellisessa kosteudessa noin 70 %.

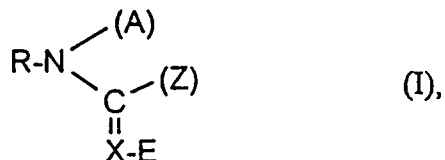
Arvostelu tapahtui 10 vrk inokuloinnin jälkeen.

Imidaklopridin, fenpropidiinin, tridimenolin seokset paransivat tällöin selvästi vaikutusta verrattuna käsittelyyn yksittäisillä yhdisteillä.

Patenttivaatimukset

1. Aineita, tunnetut siitä, että ne sisältävät yhdisteitä, joilla on yleinen kaava (I)

5



10

jossa X on =CH- tai =N-,

E on elektroneja puoleensa vetävä tähde,

R on valinnaisesti substituoitu heteroaryylialkyyli,

15

A on vety, alkyylili tai kaksifunktionaalinen ryhmä, joka on liittynyt tähteeseen Z,

Z on alkyylili, -NH-alkyylili, -N(alkyylili)₂ tai kaksifunktionaalinen ryhmä, joka on liittynyt tähteeseen A, seoksena fungisidisesti vaikuttavien aineiden kanssa lu-

20

kuunottamatta syklopropyylikarboksamidijohdannaisia ja atsolyylimetyylisykloalkaaneja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia aineita, t u n n e t t u siitä, että vaikuttavien aineiden yhdistelmissä on yhtä paino-osaa kohti kaavan (I) mukaista vaikuttavaa ainetta 0,1 - 10 paino-osaa vähintään yhtä fungisidisesti vaikuttavaa ainetta.

25

3. Tapa sienien ja hyönteisten torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että annetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisten vaikuttavien aineiden yhdistelmien vaikuttaa siiniin, hyönteisiin ja/tai niiden elintilaan.

30

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten vaikuttavien aineiden yhdistelmien käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään sienien ja hyönteisten torjumiseksi.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten aineiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että vai-

35

kuttavien aineiden yhdistelmiin sekoitetaan täyteaineita ja/tai pinta-aktiivisia aineita.

