

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 17.01.2002
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 18.01.2001
(31) Číslo prioritní přihlášky: 2001/10102281
(33) Země priority: DE
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 12.11.2003
(Věstník č. 11/2003)
(86) PCT číslo: PCT/EP02/00414
(87) PCT číslo zveřejnění: WO02/062140

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 1885

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

A 01 N 35/04

A 01 N 37/52

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

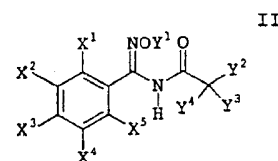
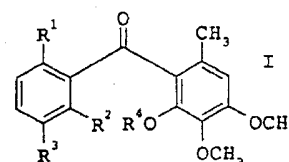
(72) Původce:
Eicken Karl Dr., Wachenheim, DE;
Rose Ingo Dr., Mannheim, DE;
Scherer Maria, Landau-Godramstein, DE;
Schelberger Klaus, Gönnheim, DE;
Haden Egon Dr., Kleinniedesheim, DE;
Ammermann Eberhard Dr., Heppenheim, DE;
Stierl Reinhard Dr., Mutterstadt, DE;
Lorenz Gisela Dr., Hambach, DE;
Strathmann Siegfried Dr., Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Fungicidní prostředky obsahující benzofenon a derivát oximetheru

(57) Anotace:

Fungicidní směs obsahující a) benzofenony obecného vzorce I, ve kterém představuje R¹ atom chloru, methylovou, methoxylovou, acetoxylovou, pivaloyloxylovou nebo hydroxylovou skupinu, R² atom chloru nebo methoxylovou skupinu, R³ atom vodíku, atom halogenu nebo methylovou skupinu a R⁴ C₁-C₆-alkyl nebo benzyl, kde fenylová část benzylového zbytku může nést halogen nebo methylovou skupinu a b) deriváty oxim-etheru obecného vzorce II v synergicky efektivním množství, způsobí pro regulaci růstu škodlivých hub použitím směsí sloučenin obecných vzorců I a II a prostředky s jejich obsahem.

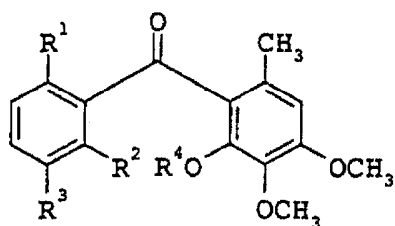


FUNGICIDNÍ PROSTŘEDKY OBSAHUJÍCÍ BENZOFENON A DERIVÁT OXIM-
ETHERU

Oblast techniky

Vynález se týká směsí fungicidů obsahující

a) benzofenony obecného vzorce I,



ve kterém představuje

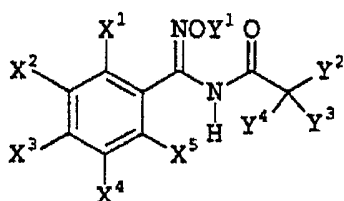
R¹ atom chloru, methylovou, methoxylovou, acetoxylou, pivaloxylovou nebo hydroxylovou skupinu,

R² atom chloru nebo methylovou skupinu,

R³ atom vodíku, atom halogenu nebo methyl a

R⁴ C₁-C₆-alkylovou nebo benzylovou skupinu, přičemž fenylová část benzylového zbytku může nést halogenový nebo methylový substituent a

b) deriváty oxim etheru obecného vzorce II,



kde jsou substituenty X¹ až X⁵ a Y¹ až Y⁵ definovány následujícím způsobem:

X¹ představuje atom halogenu, C₁-C₄-halogenalkylovou nebo C₁-C₄-halogenalkoxylovou skupinu,

X² až X⁵ každý nezávisle představuje atom vodíku, atom halogenu, C₁-C₄-alkylovou, C₁-C₄-halogenalkylovou, C₁-C₄-

alkoxylovou nebo C₁-C₄-halogenalkoxylovou skupinu,

Y¹ je C₁-C₄-alkylová, C₂-C₆-alkenylová, C₂-C₆-alkynylová, C₁-C₄-alkyl-C₃-C₇-cykloalkylová skupina, kde tyto zbytky mohou nést subsituenty zvolené ze skupiny skládající se z atomu halogenu, kyanoskupiny a C₁-C₄-alkoxylové skupiny,

Y² je fenylový zbytek nebo 5- nebo 6-členný nasycený nebo nenasyčený heterocyklický zbytek s nejméně jedním heteroatomem vybraným ze skupiny skládající se z N, O a S, kde cyklické zbytky mohou mít jeden až tři substituenty vybrané ze skupiny skládající se z halogenu, C₁-C₄-alkylové, C₁-C₄-alkoxylové, C₁-C₄-halogenalkylové, C₁-C₄-halogenalkoxylové, C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkenylové, C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkynylové skupiny a

Y³, Y⁴ každý nezávisle představuje atom vodíku, C₁-C₄-alkylovou, C₁-C₄-alkoxylovou, C₁-C₄-alkylthiovou, N-C₁-C₄-alkylaminovou, C₁-C₄-halogenalkylovou, C₁-C₄-halogenalkoxylovou skupinu

v synergicky účinném množství.

Navíc se vynález týká způsobů pro regulaci růstu škodlivých hub pomocí směsí sloučenin obecných vzorců I a II a prostředků obsahujících sloučeniny obecných vzorců I a II.

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny obecného vzorce I, jejich příprava a jejich účinek proti škodlivým houbám jsou známy z literatury (EP-A 727 141; EP-A 897 904; EP-A 899 255; EP-A 967 196).

Směsi benzofenonů obecného vzorce I s jinými fungicidně účinnými sloučeninami jsou známy z EP-A 1 023 834.

Sloučeniny obecného vzorce II a způsoby jejich přípravy jsou popsány ve WO-A 96/19442, EP-A 1 017 670 a EP-A 1 017 671.

DE-A 197 22 223 popisuje směsi sloučenin obecného vzorce II a aktivní sloučeniny ze třídy Strobilurinů.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnout další zvláště účinné směsi pro regulaci škodlivých hub a zejména pro určité aplikace.

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnout směsi, které mají zlepšenou aktivitu proti škodlivým houbám spojenou se sníženým celkovým obsahem použitých aktivních sloučenin (synergické směsi) s ohledem na snížení používaných množství a zlepšení spektra aktivity známých sloučenin obecných vzorců I a II.

Zjistili jsme, že tohoto předmětu se dosáhne směsmi definovanými na začátku. Dále jsme zjistili, že současné použití sloučenin obecného vzorce I a sloučenin obecného vzorce II, tj. společně nebo odděleně, nebo použití sloučenin obecného vzorce I a sloučenin obecného vzorce II po sobě poskytuje lepší regulaci růstu škodlivých hub, než je možné jednotlivými sloučeninami samotnými.

Směsi podle vynálezu působí synergicky, a tedy zvláště vhodně pro řízení růstu škodlivých hub, a zvláště práškových plísňových hub na obilninách, zelenině, ovoci, okrasných

květinách a víně.

Následující sloučeniny obecného vzorce I jsou upřednostňovaní společníci do směsí, přičemž jednotlivé přednosti se na ně vztahují samostatně i v kombinaci.

Přednost se dává sloučeninám obecného vzorce I, ve kterých je R^1 atom chloru, methoxylová, acetoxylová nebo hydroxylová skupina, a zvláštní přednost se dává sloučeninám, ve kterých je R^1 methoxylová, acetoxylová nebo hydroxylová skupina. Velmi zvláštní přednost se dává sloučeninám, ve kterých je R^1 methoxylová skupina.

Směsi obsahující sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých R^2 představuje atom chloru nebo methylovou skupinu, jsou směsi podle tohoto vynálezu. Přednost se dává sloučeninám obecného vzorce I, ve kterých je R^2 methylová skupina.

Dále se dává přednost sloučeninám obecného vzorce I, ve kterých je R^3 atom vodíku, methylová skupina, atom bromu nebo chloru, přičemž zvláště se upřednostňuje vodík, chlor nebo brom.

Vedle toho s dává přednost sloučeninám obecného vzorce I, ve kterých je R^4 C_1 - C_4 -alkylová nebo benzylová skupina, kde fenylová část benzylového zbytku může nést halogenový nebo methylový substituent. Zvláště upřednostňované jsou sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých je R^4 C_1 - C_4 -alkyl, výhodně methyl.

Ještě dále jsou upřednostňované sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých jsou substituenty R^1 , R^2 , R^3 a R^4

definovány následujícím způsobem:

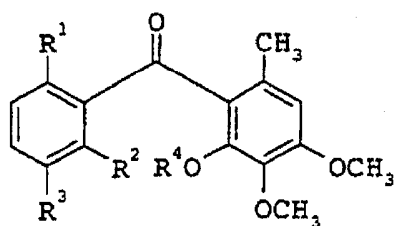
R¹ je methoxylová, acetoxylová nebo hydroxylová skupina,

R² je methylová skupina,

R³ je atom vodíku, chlor nebo brom a

R⁴ je C₁-C₄-alkylová skupina.

Dále se zvláště upřednostňují sloučeniny obecného vzorce I, ve kterých jsou substituenty definovány v následující Tabulce 1:



I

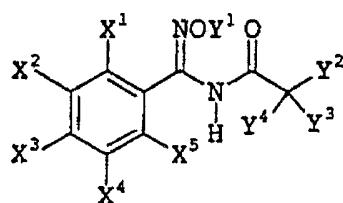
Tabulka 1:

Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-1	methoxylová skupina	C1	H	methyl
I-2	methoxylová skupina	C1	methyl	methyl
I-3	methoxylová skupina	C1	H	n-propyl
I-4	methoxylová skupina	C1	H	n-butyl
I-5	methoxylová skupina	C1	H	benzyl
I-6	methoxylová skupina	C1	H	2-fluorbenzyl
I-7	methoxylová skupina	C1	H	3-fluorbenzyl
I-8	methoxylová skupina	C1	H	4-fluorfenyl
I-9	methoxylová skupina	C1	H	2-methylfenyl
I-10	methoxylová skupina	C1	H	3-methylfenyl
I-11	methoxylová skupina	C1	H	4-methylfenyl
I-12	methoxylová skupina	C1	Br	methyl
I-13	methoxylová skupina	C1	Br	n-propyl
I-14	methoxylová skupina	C1	Br	n-butyl
I-15	methoxylová skupina	C1	Br	benzyl
I-16	methoxylová skupina	C1	Br	2-fluorbenzyl

Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-17	methoxylová skupina	methyl	H	methyl
I-18	methoxylová skupina	methyl	C1	methyl
I-19	methoxylová skupina	methyl	H	n-propyl
I-20	methoxylová skupina	methyl	H	n-butyl
I-21	methoxylová skupina	methyl	H	benzyl
I-22	methoxylová skupina	methyl	H	2-fluorbenzyl
I-23	methoxylová skupina	methyl	H	3-fluorbenzyl
I-24	methoxylová skupina	methyl	H	4-fluorfenyl
I-25	methoxylová skupina	methyl	H	2-methylfenyl
I-26	methoxylová skupina	methyl	H	3-methylfenyl
I-27	methoxylová skupina	methyl	H	4-methylfenyl
I-28	methoxylová skupina	methyl	Br	methyl
I-29	methoxylová skupina	methyl	Br	n-propyl
I-30	methoxylová skupina	methyl	Br	n-butyl
I-31	methoxylová skupina	methyl	Br	benzyl
I-32	methoxylová skupina	methyl	Br	2-fluorbenzyl
I-33	acetoxylová skupina	methyl	H	methyl
I-34	acetoxylová skupina	methyl	C1	methyl
I-35	acetoxylová skupina	methyl	Br	methyl
I-36	hydroxylová skupina	methyl	H	methyl
I-37	hydroxylová skupina	methyl	C1	methyl
I-38	hydroxylová skupina	methyl	Br	methyl
I-39	pivaloyloxylová skupina	methyl	H	methyl
I-40	pivaloyloxylová skupina	methyl	C1	methyl
I-41	pivaloyloxylová skupina	methyl	Br	methyl
I-42	C1	C1	H	methyl
I-43	C1	C1	H	n-propyl
I-44	C1	C1	H	n-butyl
I-45	C1	C1	H	benzyl
I-46	C1	C1	H	2-fluorbenzyl
I-47	C1	C1	H	3-fluorbenzyl

Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-48	C1	C1	H	4-fluorfenyl
I-49	C1	C1	H	2-methylfenyl
I-50	C1	C1	H	3-methylfenyl
I-51	C1	C1	H	4-methylfenyl
I-52	C1	C1	Br	methyl
I-53	C1	C1	Br	n-propyl
I-54	C1	C1	Br	n-butyl
I-55	C1	C1	Br	benzyl
I-56	C1	C1	Br	2-fluorbenzyl
I-57	methyl	methyl	H	methyl
I-58	methyl	methyl	H	n-propyl
I-59	methyl	methyl	H	n-butyl
I-60	methyl	methyl	H	benzyl
I-61	methyl	methyl	H	2-fluorbenzyl
I-62	methyl	methyl	H	3-fluorbenzyl
I-63	methyl	methyl	H	4-fluorfenyl
I-64	methyl	methyl	H	2-methylfenyl
I-65	methyl	methyl	H	3-methylfenyl
I-66	methyl	methyl	H	4-methylfenyl
I-67	methyl	methyl	Br	methyl
I-68	methyl	methyl	Br	n-propyl
I-69	methyl	methyl	Br	n-butyl
I-70	methyl	methyl	Br	benzyl
I-71	methyl	methyl	Br	2-fluorbenzyl

Složky směsi b) jsou deriváty oxim-etheru obecného vzorce II



II

kde

substituenty X^1 až X^5 a Y^1 až Y^4 jsou definovány následujícím způsobem:

X^1 představuje atom halogenu, C_1 - C_4 -halogenalkylová nebo C_1 - C_4 -halogenalkoxylová skupina,

X^2 až X^5 každý nezávisle představuje atom vodíku, atom halogenu, C_1 - C_4 -alkylovou, C_1 - C_4 -halogenalkylovou, C_1 - C_4 -alkoxylovou nebo C_1 - C_4 -halogenalkoxylovou skupinu,

Y^1 je C_1 - C_4 -alkylová, C_2 - C_6 -alkenylová, C_2 - C_6 -alkynylová, C_1 - C_4 -alkyl- C_3 - C_7 -cykloalkylová skupina, kde tyto zbytky mohou nést substituenty vybrané ze skupiny skládající se z atomu halogenu, kyanoskupiny a C_1 - C_4 -alkoxylové skupiny,

Y^2 je fenylový zbytek nebo 5- nebo 6-členný nasycený nebo nenasycený heterocyklický zbytek s nejméně jedním heteroatomem vybraným ze skupiny skládající se z N, O a S, kde cyklické zbytky mohou mít jeden až tři substituenty vybrané ze skupiny skládající se z halogenu, C_1 - C_4 -alkylové, C_1 - C_4 -alkoxylové, C_1 - C_4 -halogenalkylové, C_1 - C_4 -halogenalkoxylové, C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkenylové, C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_4 -alkynylové skupiny a

Y^3 , Y^4 každý nezávisle představuje atom vodíku, C_1 - C_4 -alkylovou, C_1 - C_4 -alkoxylovou, C_1 - C_4 -alkylthiovou, N- C_1 - C_4 -alkylaminovou, C_1 - C_4 -halogenalkylovou, C_1 - C_4 -

halogenalkoxylovou skupinu.

Mezi sloučeninami obecného vzorce II se dává přednost těm, ve kterých je

X^1 atom chloru, difluormethoxylová nebo trifluormethylová skupina,

X^2 a X^3 atom vodíku,

X^4 atom vodíku nebo fluoru,

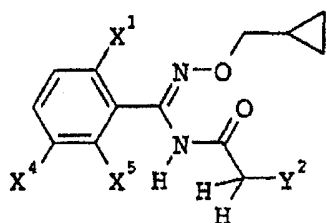
X^5 atom chloru, fluoru, trifluormethylová nebo difluormethoxylová skupina,

Y^1 methylenicyklopropyl,

Y^2 nesubstituovaný nebo substituovaný fenyl, thienyl, pyrazolyl, pyrrolyl, imidazolyl, thiazolyl, furyl, pyridazinyl nebo pyrimidinyl, upřednostňované substituenty na těchto cyklických kruzích jsou halogeny (konkrétně F a Cl), C_1 - C_4 -alkoxylová (konkrétně methoxylová) a C_1 - C_4 -alkylová skupina (konkrétně methylová). Počet substituentů na cyklickém kruhu může být v rozsahu 1 až 3, zvláště 1 nebo 2. Zvláště se upřednostňuje nesubstituovaný fenyl nebo fenyl, který je substituovaný v poloze 4 atomem fluoru, methylovou skupinou, trifluormethylovou nebo methoxylovou skupinou,

Y^3 a Y^4 vodík.

Upřednostňované sloučeniny obecného vzorce II, jsou shrnuty v níže uvedené tabulce 2.



II.1

Tabulka 2:

Č.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
II-1	Cl	H	F	Ph
II-2	Cl	H	F	Ph-2-F
II-3	Cl	H	F	Ph-2,4-F ₂
II-4	Cl	H	F	Ph-2-F-3-Me
II-5	Cl	H	F	Ph-2-F-4-OMe
II-6	Cl	H	F	Ph-3,5-Me ₂
II-7	Cl	H	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-8	Cl	H	F	3-methyl-2-thienyl
II-9	Cl	H	F	2-thienyl
II-10	Cl	H	Cl	Ph
II-11	Cl	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-12	Cl	H	CF ₃	2-thienyl
II-13	Cl	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-14	Cl	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-15	Cl	H	CF ₃	Ph
II-16	OCHF ₂	H	F	Ph
II-17	OCHF ₂	H	F	Ph-2-F
II-18	OCHF ₂	H	F	Ph-4-F
II-19	OCHF ₂	H	F	Ph-4-CF ₃
II-20	OCHF ₂	H	F	Ph-4-OMe
II-21	OCHF ₂	H	F	Ph-4-Me
II-22	OCHF ₂	H	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-23	OCHF ₂	H	F	3-methyl-2-thienyl
II-24	OCHF ₂	H	F	2-thienyl
II-25	OCHF ₂	H	Cl	Ph
II-26	OCHF ₂	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-27	OCHF ₂	H	CF ₃	2-thienyl
II-28	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-29	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph-4-OMe

Č.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
II-30	OCHF ₂	H	CF ₃	Ph
II-31	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
II-32	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph
II-33	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
II-34	OCHF ₂	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
II-35	CF ₃	H	F	Ph
II-36	CF ₃	H	F	Ph-2-F
II-37	CF ₃	H	F	Ph-4-F
II-38	CF ₃	H	F	Ph-4-Me
II-39	CF ₃	H	F	Ph-4-OMe
II-40	CF ₃	H	F	Ph-4-CF ₃
II-41	CF ₃	H	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-42	CF ₃	H	F	3-methyl-2-thienyl
II-43	CF ₃	H	F	2-thienyl
II-44	CF ₃	H	Cl	Ph
II-45	CF ₃	H	Cl	Ph-2,4-F ₂
II-46	CF ₃	H	CF ₃	2-thienyl
II-47	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-Me
II-48	CF ₃	H	CF ₃	Ph-4-OMe
II-49	CF ₃	H	CF ₃	Ph
II-50	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-OMe
II-51	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph
II-52	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Me
II-53	CF ₃	H	OCHF ₂	Ph-4-Cl
II-59	CF ₃	Cl	F	2-thienyl
II-55	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F
II-56	CF ₃	Cl	F	Ph
II-57	CF ₃	Cl	F	Ph-2-F-5-Me
II-58	CF ₃	Cl	Cl	Ph-3,5-Me ₂
II-59	OCHF ₂	F	F	Ph

Č.	X ¹	X ⁴	X ⁵	Y ²
II-60	OCHF ₂	F	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-61	OCHF ₂	F	F	3-methyl-2-thienyl
II-62	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Me
II-63	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-4-OMe
II-64	OCHF ₂	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-65	OCHF ₂	F	F	Ph-4-F
II-66	OCHF ₂	F	F	Ph-4-CF ₃
II-67	OCHF ₂	F	F	Ph-4-OMe
II-68	OCHF ₂	F	F	Ph-4-Cl
II-69	CF ₃	F	F	Ph
II-70	CF ₃	F	F	3-methylpyrazol-1-yl
II-71	CF ₃	F	F	3-methyl-2-thienyl
II-72	CF ₃	F	F	Ph-4-Me
II-73	CF ₃	F	F	Ph-2-F-4-OMe
II-74	CF ₃	F	F	Ph-2-F-5-Me
II-75	CF ₃	F	F	Ph-4-F
II-76	CF ₃	F	F	Ph-4-CF ₃
II-77	CF ₃	F	F	Ph-4-OMe
II-78	CF ₃	F	F	Ph-4-Cl

Přednost se dává směsím fungicidů, které obsahují jako složku a) jednu ze sloučenin: I-33, I-35, I-42, I-44, I-46, I-60, nebo výhodně I-18, I-28, I-37, a jako složku b) jednu ze sloučenin: II-15, II-32, II-62, II-68, nebo výhodně II-59, II-69.

Množstevní poměr sloučenin obecných vzorců I a II se může lišit v širokém rozsahu, aktivní sloučeniny se výhodně používají ve hmotnostním poměru v rozsahu 20:1 až 1:20, výhodně 10:1 až 1:10, zvláště výhodně 5:1 až 1:5.

Při přípravě směsí se upřednostňuje používat čisté aktivní sloučeniny obecných vzorců I a II, ke kterým je možné přimíchat další aktivní sloučeniny proti škodlivým houbám nebo jiným škůdcům, jako je hmyz, pavoukovci nebo hlísti, nebo jinak herbicidní nebo aktivní příměsi regulující růst nebo hnojiva.

Směsi sloučenin obecných vzorců I a II, nebo sloučeniny obecných vzorců I a II používané zároveň, společně nebo odděleně, vykazují výjimečnou aktivitu proti širokému rozsahu fytopatogenních hub, konkrétně z rodu Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes a Deuteromycetes. Některé z nich působí systémově a mohou se tudíž použít jako listové nebo zemní fungicidy.

Jsou zvláště důležité pro řízení růstu velkého počtu hub v různých zemědělských plodinách, jako jsou bavlna, druhy zeleniny (např. okurky, fazole, rajská jablka, brambory a dýně), ječmen, traviny, oves, banány, káva, kukuřice, druhy ovoce, rýže, žito, sója, vinná réva, pšenice, okrasné rostliny, cukrová třtina a celá řada osevů.

Jsou zvláště vhodné pro regulaci růstu následujících fytopatogenních hub: *Erysiphe graminis* (práškovitá plíseň) v obilovinách, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* v dýních, *Podosphaera leucotricha* v jablkách, *Uncinula necator* ve vinné révě, rod *Puccinia* v obilovinách, rod *Rhizoctonia* v bavlně, rýži a travinách, rod *Ustilago species* v obilovinách a cukrové třtině, *Venturia inaequalis* (strup) v jablkách, rod *Helminthosporium* v obilovinách, *Septoria nodorum* v pšenici, *Botrytis cinera* (šedá plíseň) v jahodách, zelenině, okrasných rostlinách a vinné révě,

Cercospora arachidicola v podzemnici olejné,
Pseudocercospora herpotrichoides v pšenici a ječmeni,
Pyricularia oryzae v rýži, Phytophthora infestans
v bramborách a rajských jablkách, Plasmopara viticola ve
vinné révě, rod Pseudoperonospora ve chmelu a v okurkách,
rod Alternaria v ovoci a zelenině, rod Mycosphaerella
v banánech a rody Fusarium a Verticillium.

Mohou se také použít při ochraně materiálů (například
ochraně dřeva), například proti Paecilomyces variotii.

Sloučeniny obecných vzorců I a II se mohou použít
zároveň, tj. buď dohromady, nebo odděleně, nebo postupně,
přičemž pořadí nemá v případě použití odděleně obecně žádný
vliv na výsledek kontrolních měření.

V závislosti na druhu požadovaného účinku jsou
používané dávky směsí podle tohoto vynálezu, konkrétně
v oblastech se zemědělskými plodinami, 0,01 až 10 kg/ha,
výhodně 0,1 až 5 kg/ha, zvláště 0,2 až 3,0 kg/ha.

Používané dávky sloučenin obecného vzorce I jsou 0,005
až 6,0 kg/ha, výhodně 0,08 až 3,0 kg/ha, zvláště 0,12 až
2,0 kg/ha.

Odpovídajícím způsobem jsou používané dávky sloučenin
obecného vzorce II 0,005 až 4,0 kg/ha, výhodně 0,02 až
2,0 kg/ha, zvláště 0,08 až 1,0 kg/ha.

Pro ošetřování osevů jsou používané dávky směsi obecně
0,001 až 250 g/kg osevu, výhodně 0,01 až 100 g/kg, zvláště
0,01 až 50 g/kg.

Pokud se má regulovat růst fytopatogenních škodlivých hub, docílí se odděleného nebo společného použití sloučenin podle vzorců I až II nebo směsí sloučenin podle vzorců I nebo II postřikem nebo práškováním na osev, rostliny nebo půdu před nebo po vysetí rostlin, nebo před nebo po vyrašení rostlin.

Fungicidní synergické směsi podle tohoto vynálezu nebo sloučeniny obecných vzorců I a II se mohou vytvářet například ve formě roztoků připravených pro postřik, prášku a suspenzí nebo ve formě vysoce koncentrovaných vodných, olejových nebo jiných suspenzí, disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, prášků, materiálů pro celoplošné hnojení nebo granulí, a použít postřikem, rozstřikováním, práškováním, celoplošným hnojením nebo kropením. Použitá forma závisí na zamýšleném záměru, v každém případě by měla zajistit tak co nejjemnější a nejrovnoměrnější rozprostření směsi podle tohoto vynálezu.

Prostředky směsí se připravují známým způsobem, např. rozředěním aktivní sloučeniny rozpouštědly a/nebo nosnými látkami, pokud se to vyžaduje, použitím emulgátorů a dispergantů, přičemž je možné použít také jiná organická rozpouštědla jako pomocná rozpouštědla, pokud se jako rozpouštědlo používá voda. Vhodné pomocné látky pro tento účel jsou v podstatě: rozpouštědla jako jsou aromatické látky (např. xylen), chlorované aromatické látky (např. chlorbenzeny), parafiny (např. ropné frakce), alkoholy (např. methanol, butanol), ketony (např. cyklohexanon), aminy (např. ethanolamin, dimethylformamid) a voda; nosné látky jako jsou zemní přírodní minerály (např. kaoliny, jíly, mastek, křída) a zemní syntetické minerály (např. jemně rozdělený oxid křemičitý, křemičitany); emulgátory

jako jsou noniontické a aniontické emulgátory (např. polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a disperganty jako jsou odpadní destiláty lignosulfitu a methylcelulóza.

Vhodnými tenzidy jsou soli alkalických kovů, soli kovů alkalických zemin a amonné soli aromatických solfonových kyselin, např. kyseliny lignosulfonové, fenolsulfonové, naftalensulfonové a dibutylnaftalénsulfonové, a mastných kyselin, alkylsulfonáty a alkylarylsulfonáty, alkylether, laurylether a sulfáty mastných alkoholů a soli sulfovaných hexa-, hepta- a oktadekanolů, nebo glykoethery mastných alkoholů, kondenzáty sulfonovaného naftalénu a jejich derivátů s formaldehydem, kondenzáty naftalénu nebo naftalénsulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylen oktylfenol ether, ethoxylovaný isooktylfenol, oktylfenol nebo nonylfenol, alkylfenylpolyglykoethery nebo tributylfenyl polyglykoethery, alkylarylpolyetheralkoholy, isotridecyl alkohol, kondenzáty mastných alkoholů a ethylenoxidu, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylethery nebo polyoxypropylenalkylethery, laurylalkoholpolyglykoetheracetát, estery sorbitolu, odpadní destiláty lignosulfitu nebo methylcelulóza.

Prášky, materiály pro celoplošné hnojení a prášky se mohou připravit smísením, nebo společným semletím sloučenin obecného vzorce I nebo II nebo směsi sloučenin obecných vzorců I a II s pevnou nosnou látkou.

Granuláty (např. potahované granule, impregnované granule nebo homogenní granule) se obvykle připravují navázáním aktivní sloučeniny, nebo aktivních sloučenin, na pevnou nosnou látku.

Plnivy nebo pevnými nosnými látkami jsou například minerální zeminy, jako jsou oxidy křemíku, silikagely, křemičitany, mastek, kaolin, vápenec, vápno, křída, zemitý jííl, spraš, jííl, dolomit, rozsvivková zemina, síran vápenatý, síran hořečnatý, oxid hořečnatý, zemní syntetické materiály a hnojiva, jako je síran amonný, fosforečnan amonný, dusičnan amonný, močoviny a produkty rostlinného původu, jako je obilná moučka, moučka z kůry stromů, dřevní moučka a moučka ze skořápek oříšků, celulózové prášky nebo jiné pevné nosné látky.

Prostředky směsí obecně obsahují od 0,1 do 95 % hmotnostních, výhodně 0,5 až 90 % hmotnostních jedné ze sloučenin obecných vzorců I a II nebo směsi sloučenin obecných vzorců I a II. Aktivní sloučeniny se používají v čistotě od 90 % do 100 %, výhodně 95 % až 100 % (podle NMR spektra nebo HPLC).

Sloučeniny obecného vzorce I nebo II, směsi nebo odpovídající prostředky směsí se používají ošetřením škodlivých hub, jejich místa výskytu, nebo rostlin, semen, půd, oblastí, materiálů nebo prostor, na kterých se nemají vyskytnout, fungicidně účinným množstvím směsi, nebo v případě oddělené aplikace sloučenin obecných vzorců I a II.

Aplikace se může provést před nebo po infikování škodlivými houbami.

Příklady provedení vynálezu

Synergická aktivita směsí podle vynálezu může být demonstrována následujícími experimentálními příklady:

Aktivní sloučeniny, odděleně nebo dohromady, se připraví jako 10% emulze ve směsi 63 % hmotnostních cyklohexanonu a 27 % hmotnostních emulgátoru a rozpustí se ve vodě na požadovanou koncentraci.

Stanovením infikované listové oblasti v procentech se provede zhodnocení. Tato procenta se převedou na účinnosti. Účinnost (W) se spočítá následujícím způsobem podle Abbotovy rovnice:

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

α odpovídá infikovanosti houbami ošetřených rostlin v % a

β odpovídá infikovanosti houbami neošetřených (kontrolních) rostlin v %.

Účinnost 0 znamená, že úroveň infikovanosti ošetřovaných rostlin odpovídá neošetřeným kontrolním rostlinám; účinnost 100 znamená, že ošetřované rostliny nebyly infikovány.

Očekávané účinnosti směsí aktivních sloučenin byly určeny z Colbyho rovnice [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] a srovnají se s pozorovanými účinnostmi.

$$\text{Colbyho rovnice: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E očekávaná účinnost vyjádřená v % neošetřené kontroly při použití směsi aktivních sloučenin A a B v koncentracích a a b

x účinnost vyjádřená v % neošetřené kontroly při použití aktivní sloučeniny A v koncentraci a

y účinnost vyjádřená v % neošetřené kontroly při použití aktivní sloučeniny B v koncentraci b

Příklad použití 1: Ochranná aktivita vůči plísni kukuřice způsobená *Sphaerotheca fuliginea*

Listy sazenice kukuřice kultivaru "Čínský had" (Chinese snake), které byly vypěstovány v květináčích byly ve stavu kotyledonu rozptýleny do bodu odtoku vodným přípravkem aktivní sloučeniny, která byla připravena z kmenového roztoku obsahujícího 10% aktivní sloučeniny, 85% cyklohexanonu a 5% emulgátoru. 20 hodin poté co nastříkaná vrstva naschla, byly rostliny naočkovány vodnou spórovou suspenzí plísně kukuřice (*Sphaerotheca fuliginea*). Rostliny pak byly kultivovány ve skleníku při 20-24 °C a 60-80% relativní atmosférické vlhkosti po 7 dní. Míra kultivace plísně se pak určila vizuálně v % infekce povrchu kotyledonu.

Vizuálně určené hodnoty pro procentní podíl infikovaných oblastí listu byly převedeny na účinnosti v % vůči neošetřenému kontrolnímu vzorku. Účinnost 0 znamená stejnou infekci jako na neošetřeném kontrolním vzorku, účinnost 100 znamená 0% infekci. Očekávané účinnosti pro kombinace aktivních sloučenin byly určeny pomocí Colbyho rovnice (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations" - Výpočet synergických a antagonistických odezev herbicidních kombinací, Weeds, 15, str. 20 - 22, 1967) a porovnány se sledovanými účinnostmi.

Tabulka A

Aktivní sloučenina	Koncentrace aktivní sloučeniny ve sprejové kapalině v ppm	Účinnost v % neošetřeného kontrolního vzorku
Kontrolní (neošetřený)	(83% infekce)	0
Sloučenina I-28	0,125	52
	0,06	3
Sloučenina I-37	0,25	3
	0,125	3
	0,06	3
Sloučenina II-59	0,025	82
	0,0125	70
	0,006	58

Tabulka B

Kombinace podle tohoto vynálezu	Zjištěná účinnost	Vypočtená účinnost*)
Sloučenina I-28 + Sloučenina II-59 0.125 + 0.0125 ppm Směs 10 : 1	100	85
Sloučenina I-28 + Sloučenina II-59 0.06 + 0.006 ppm Směs 10 : 1	99	59
Sloučenina I-28 + Sloučenina II-59 0.06 + 0.0125 ppm Směs 4.8 : 1	94	71
Sloučenina I-28 + Sloučenina II-59 0.06 + 0.025 ppm Směs 2.4 : 1	96	71
Sloučenina I-28 + Sloučenina II-59 0.125 + 0.006 ppm Směs 21 : 1	100	80
Sloučenina I-37 + Sloučenina II-59 0.125 + 0.0125 ppm Směs 10 : 1	96	71
Sloučenina I-37 + Sloučenina II-59 0.06 + 0.006 ppm Směs 10 : 1	100	59
Sloučenina I-37 + Sloučenina II-59 0.06 + 0.0125 ppm Směs 4.8 : 1	100	71
Sloučenina I-37 + Sloučenina II-59 0.06 + 0.025 ppm Směs 2.4 : 1	100	71

Sloučenina I-37 + Sloučenina II-59 0.125 + 0.006 ppm Směs 21 : 1	100	59
Sloučenina I-37 + Sloučenina II-59 0.25 + 0.006 ppm Směs 42:1	100	59

*) vypočteno pomocí Colbyho rovnice

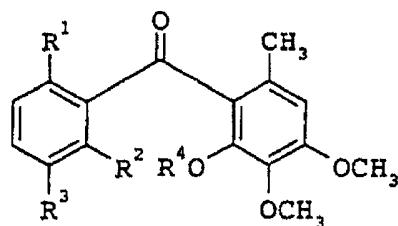
Výsledky testu ukazují, že pro všechny poměry mísení je pozorovaná účinnost vyšší než účinnost vypočtená předtím pomocí Colbyho rovnice.

Zastupuje:

Dr. Petr Kalenský v.r.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

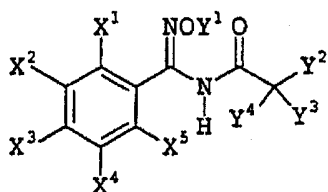
1. Fungicidní směs obsahující
a) benzofenony obecného vzorce I,



ve kterém představuje

- R¹ atom chloru, methylovou, methoxylovou, acetoxylovou, pivaloyloxylovou nebo hydroxylovou skupinu,
R² atom chloru nebo methylovou skupinu,
R³ atom vodíku, atom halogenu nebo methyl a
R⁴ C₁-C₆-alkylovou nebo benzylovou skupinu, přičemž fenylová část benzylového zbytku může nést halogenový nebo methylový substituent a

- b) deriváty oxim etheru obecného vzorce II



kde substituenty X¹ až X⁵ a Y¹ až Y⁴ jsou definovány následujícím způsobem:

X¹ představuje atom halogenu, C₁-C₄-halogenalkylovou nebo C₁-C₄-halogenalkoxylovou skupinu,

X² až X⁵ každý nezávisle představuje atom vodíku, atom halogenu, C₁-C₄-alkylovou, C₁-C₄-halogenalkylovou, C₁-C₄-alkoxylovou nebo C₁-C₄-halogenalkoxylovou skupinu,

Y¹ C₁-C₄-alkylovou, C₂-C₆-alkenylovou, C₂-C₆-

alkynylovou, C₁-C₄-alkyl-C₃-C₇-cykloalkylovou skupinu, kde tyto zbytky mohou nést substituenty vybrané ze skupiny skládající se z atomu halogenu, kyanoskupiny a C₁-C₄-alkoxylové skupiny,

Y² je fenylový zbytek nebo 5- nebo 6-členný nasycený nebo nenasycený heterocyklický zbytek s nejméně jedním heteroatomem vybraným ze skupiny skládající se z N, O a S, kde cyklické zbytky mohou mít jeden až tři substituenty vybrané ze skupiny skládající se z halogenu, C₁-C₄-alkylové, C₁-C₄-alkoxylové, C₁-C₄-halogenalkylové, C₁-C₄-halogenalkoxylové, C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkenylové, C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkynylové skupiny a

Y³, Y⁴ každý nezávisle představuje atom vodíku, C₁-C₄-alkylovou, C₁-C₄-alkoxylovou, C₁-C₄-alkylthiovou, N-C₁-C₄-alkylaminovou, C₁-C₄-halogenalkylovou, C₁-C₄-halogenalkoxylovou skupinu

v synergicky působícím množství.

2. Fungicidní směs podle nároku 1, kde v obecném vzorci I představuje

- R¹ methoxylovou, acetoxylovou nebo hydroxylovou skupinu,
- R² methylovou skupinu,
- R³ atom vodíku, atom chloru nebo bromu a
- R⁴ C₁-C₄-alkylovou skupinu.

3. Fungicidní směs podle nároku 1, ve kterém je hmotnostní poměr benzofenonů obecného vzorce I a derivátů oxim-etheru obecného vzorce II v rozmezí 20:1 až 1:20.

4. Způsob regulace růstu škodlivých hub, který obsahuje ošetření škodlivých hub, jejich místa výskytu nebo rostlin, semen, půd, oblastí, materiálů nebo prostor, ve

kterých se nemají vyskytnout, benzofenony obecného vzorce I podle nároku 1, a deriváty oxim-etheru obecného vzorce II podle nároku 1.

5. Způsob podle nároku 4, ve kterém se benzofenony obecného vzorce I podle nároku 1, a deriváty oxim-etheru obecného vzorce II podle nároku 1, použijí zároveň, tj. buď dohromady, nebo odděleně, nebo po sobě.

6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, ve kterém jsou benzofenony obecného vzorce I podle nároku 1, použity v množství 0,08 až 3,0 kg/ha.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 4 až 6, ve kterém jsou deriváty oxim-etheru obecného vzorce II podle nároku 1, použity v množství 0,02 až 2,0 kg/ha.

8. Fungicidní prostředek, který je upraven ve dvou částech, přičemž jedna část obsahuje benzofenony obecného vzorce I podle nároku 1, v pevné nebo kapalné nosné látce, a druhá část obsahuje deriváty oxim-etheru obecného vzorce II podle nároku 1, v pevné nebo kapalné nosné látce.

Zastupuje:

Dr. Petr Kalenský v.r.