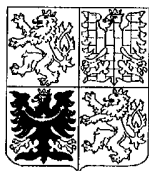


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.12.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.12.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19756385**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/08226**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/31983**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2227

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

A 01 N 43/40

//(A 01 N 43/40, A 01 N 37:34)

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Schelberger Klaus, Gönnheim, DE;

Scherer Maria, Landau, DE;

Eicken Karl Dr., Wachenheim, DE;

Hampel Manfred Dr., Neustadt, DE;

Ammermann Eberhard Dr., Heppenheim, DE;

Lorenz Gisela Dr., Neustadt, DE;

Strathmann Siegfried Dr., Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:

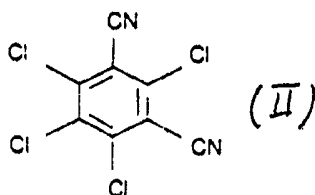
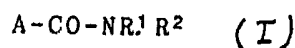
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Fungicidní směsi a způsob potírání škodlivých
hub**

(57) Anotace:

Fungicidní směsi obsahují v synergicky účinném množství jako aktivní komponenty. a) amidovou sloučeninu vzorce (I), kde symboly A, R¹ a R² mají specifický význam. Způsob potírání škodlivých hub, který spočívá v aplikaci uvedených fungicidních směsí na životní prostředí hub nebo na materiály, které mají být před napadením houbami chráněny.



Fungicidní směsi a způsob potírání škodlivých hub

Oblast techniky

Předložený vynález se týká fungicidních směsí k potírání škodlivých hub a rovněž způsobu potírání škodlivých hub za použití těchto směsí.

Dosavadní stav techniky

WO 97/08952 popisuje směsi z amidových sloučenin vzorce I



kde

A značí arylovou skupinu nebo aromatický nebo nearomatický, pěti- nebo šestičlenný heterocyklus, který má 1 až 3 heteroatomy ze skupiny O, N a S, přičemž arylová skupina nebo heterocyklus mohou případně mít 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou navzájem nezávislé, ze skupiny alkyl, halogen, CHF₂, CF₃, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, alkylsulfiny a alkylsulfonyl,

R¹ značí atom vodíku,

R² fenylovou nebo cykloalkylovou skupinu, která případně má 1, 2 nebo 3 substituenty ze skupiny alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxy, alkenyloxy, alkinyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogen, přičemž alifatické a cykloalifatické radikály mohou být částečně nebo zcela halogenizovány a/nebo mohou být cykloalifatické radikály substituovány 1 až 3 alkylovými skupinami a přičemž fenylová skupina může mít 1 až 5 halogenových atomů a/nebo 1 až 3 substituenty, které jsou navzájem nezávislé, ze skupiny alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio a halogenalkylthio a přičemž amidická fenylová skupina může být kondenzována nasyceným pětičlenným kruhem, který případně je substituován jednou nebo více alkylovými

skupinami a/nebo heteroatomem ze skupiny O a S, a účinnou látkou fenazaquin, známou jako akarizid.

Tyto směsi jsou popisovány jako zvláště dobře účinné proti botrytis.

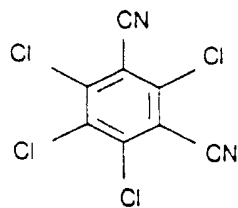
Tetrachlorisoftalonitril (obchodní označení: chlorothalonil), jeho výroba a jeho účinky proti škodlivým houbám jsou známy (viz "Pesticide Manual", str. 193).

Z EP-A 741 970 jsou známy směsi ze zástupců třídy strobilurinů a chlorothalonilu.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je navrhnout další prostředky k potírání škodlivých hub, zejména pro stanovené indikace, které obsahují jako účinnou látku chlorothalonil.

Překvapivě bylo zjištěno, že se tento úkol vyřeší směsí, která obsahuje jako účinnou látku amidové sloučeniny vpředu uvedeného vzorce I a jako další fungicidně účinnou komponentu tetrachlorisoftalonitril vzorce II.



(II)

Směsi podle vynálezu působí synergicky a jsou proto vhodné k potírání škodlivých hub, zejména na ovoci a na vinné révě.

V rámci předloženého vynálezu značí halogen fluor, chlor, brom a jód, zejména fluor, chlor a brom.

Výraz "alkyl" zahrnuje přímé a rozvětvené alkylové skupiny. Přednostně se přitom jedná o přímé nebo rozvětvené

C₁-C₁₂-alkylové, zejména C₁-C₆-alkylové skupiny. Příkladem alkylových skupin jsou alkyl jako zejména methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,1-dimethylpropyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, n-hexyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 1,1-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1-ethyl-2-methylpropyl, n-heptyl, 1-methylhexyl, 1-ethylpentyl, 2-ethylpentyl, 1-propylbutyl, oktyl, decyl, dodecyl.

Halogenalkyl značí shora definovanou alkylovou skupinu, která je zčásti nebo zcela halogenizována jedním nebo více atomy halogenu, zejména fluoru a chloru. Přednostně je halogenizována jedním až třemi halogenovými atomy, přičemž je zvláště přednostní difluormethanová nebo trifluormethylová skupina.

Údaje uvedené pro alkylové skupiny a halogenalkylové skupiny platí v odpovídajícím rozsahu pro alkylovou skupinu a halogenalkylovou skupinu v alkoxy, halogenalkoxy, alkylthiu, halogenalkylthiu, alkylsulfinylu a alkylsulfonylu.

Alkylové skupiny zahrnují přímé a rozvětvené alkenylové skupiny. Přednostně se přitom jedná o přímé nebo rozvětvené C₃-C₁₂-alkenylové skupiny, zejména C₃-C₆-alkenylové skupiny. Příkladem alkenylových skupin jsou 2-propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-methyl-2-propenyl, 2-methyl-2-propenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-methyl-2-butenyl, 2-methyl-2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl, 1-methyl-3-butenyl, 2-methyl-3-butenyl, 3-methyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-2-propenyl, 1,2-dimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-2-propenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-methyl-2-pentenyl, 2-methyl-2-pentenyl, 3-methyl-2-pentenyl, 4-methyl-2-pentenyl, 1-methyl-3-pentenyl, 2-methyl-3-pentenyl, 3-methyl-3-pentenyl,

4-methyl-3-pentenyl, 1-methyl-4-pentenyl, 2-methyl-4-pentenyl, 3-methyl-4-pentenyl, 4-methyl-4-pentenyl, 1,1-dimethyl-2-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl, 1,2-dimethyl-2-butenyl, 1,2-dimethyl-3-butenyl, 1,3-dimethyl-2-butenyl, 1,3-dimethyl-3-butenyl, 2,2-dimethyl-3-butenyl, 2,3-dimethyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-3-butenyl, 1-ethyl-2-butenyl, 1-ethyl-3-butenyl, 2-ethyl-2-butenyl, 2-ethyl-3-butenyl, 1,1,2-trimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-methyl-2-propenyl a 1-ethyl-2-methyl-2-propenyl, zejména 2-propenyl, 2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl a 3-methyl-2-pentenyl.

Alkenylová skupina může být částečně nebo zcela halogenizována jedním nebo více atomy halogenu, zejména fluoru a chloru. Přednostně má 1 až 3 atomy halogenu.

Alkinylová skupina zahrnuje přímé a rozvětvené alkinylové skupiny. Přednostně se přitom jedná o přímé a rozvětvené C₃-C₁₂-alkinylové skupiny, zejména C₃-C₆-alkinylové skupiny. Příkladem alkinylových skupin jsou 2-propinyl, 2-butinyl, 3-butinyl, 1-methyl-2-propinyl, 2-pentinyl, 3-pentinyl, 4-pentinyl, 1-methyl-3-butinyl, 2-methyl-3-butinyl, 1-methyl-2-butinyl, 1,1-dimethyl-2-propinyl, 1-ethyl-2-propinyl, 2-hexinyl, 3-hexinyl, 4-alkinyl, 5-hexinyl, 1-methyl-2-pentinyl, 1-methyl-3-pentinyl, 1-methyl-4-pentinyl, 2-methyl-3-pentinyl, 2-methyl-4-pentinyl, 3-methyl-4-pentinyl, 4-methyl-2-pentinyl, 1,2-dimethyl-2-butinyl, 1,1-dimethyl-3-butinyl, 1,2-dimethyl-3-butinyl, 2,2-dimethyl-3-butinyl, 1-ethyl-2-butinyl, 1-ethyl-3-butinyl, 2-ethyl-3-butinyl a 1-ethyl-1-methyl-2-propinyl.

Shora uvedené k alkenylové skupině a jejím halogenovým substituentům a rovněž k alkinylovým skupinám platí také příslušně pro alkenyloxy a alkinyloxy.

U cykloalkylové skupiny se přednostně jedná o C₃-C₆-cykloalkylovou skupinu, jako cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl nebo cyklohexyl. Když je cykloalkylová skupina

substituována, má přednostně jako substituenty 1 až 3 C₁-C₄-alkylové radikály.

Cykloalkenyl značí přednostně C₄-C₆-cykloalkenylovou skupinu, jako cyklobutenyl, cyklopentenyl, nebo cyklohexenyl. Když je cykloalkenylová skupina substituována, má přednostně jako substituenty 1 až 3 C₁-C₄-alkylové radikály.

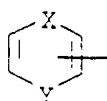
U cykloalkoxyové skupiny se přednostně jedná o C₅-C₆-cykloalkoxykupinu, jako cyklopentyloxy nebo cyklohexyloxy. Když je cykloalkoxykupina substituována, má přednostně jako substituenty 1 až 3 C₁-C₄-alkylové radikály.

Aryl přednostně značí fenyl.

Když A značí fenylovou skupinu, tak může mít v libovolné poloze jeden, dva nebo tři shora uvedené substituenty. Přednostně jsou tyto substituenty nezávisle na sobě ze skupiny alkyl, difluormethyl, trifluormethyl a halogen, zejména chlor, brom a jód. Zvláště přednostně má fenylová skupina substituent ve druhé poloze.

Když A značí 5 členný heterocyklus, jedná se zejména o furylový, thiazolylový, pyrazolylový, imidazolylový, oxazolylový, thienylový, triazolylový nebo thiadiazolylový radikál nebo o jejich příslušné dihydro- nebo tetrahydro-deriváty. Přednostní je thiazolylový nebo pyrazolylový radikál.

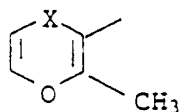
Když A značí 6 členný heterocyklus, jedná se přitom zejména o pyridylový radikál, nebo radikál vzorce:



kde jeden z radikálů X a Y značí O, S nebo NR⁹, přičemž R⁹ značí H nebo alkyl a druhý z radikálů X a Y značí CH₂, S, SO,

SO₂ nebo NR⁹. Provedená čára značí, že se případně může jednat o dvojnou vazbu.

Zvláště přednostně se u šestičlenného aromatického heterocyklu jedná o pyridylový radikál, zejména o 3-pyridylový radikál, nebo o radikál vzorce

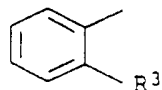


(A3)

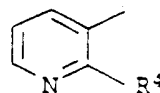
kde X značí CH₂, S, SO nebo SO₂.

Uvedené heterocyklické radikály mohou mít případně 1, 2 nebo 3 shora uvedené substituenty, přičemž tyto substituenty jsou nezávisle na sobě tvořeny alkylem, halogenem, difluormethylem nebo trifluormethylem.

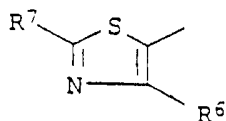
Zvláště přednostně značí A radikály vzorců:



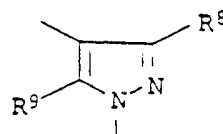
(A1)



(A2)



(A5)

(A7) CH₃

kde R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸ a R⁹ značí nezávisle na sobě vodík, alkyl, zejména methyl, halogen, zejména chlor, CHF₂ nebo CF₃.

Radikál R¹ ve vzorci I značí přednostně vodík.

Radikál R² ve vzorci I značí přednostně fenylový radikál. Přednostně má R² alespoň jeden substituent, který je zvláště přednostně ve druhé poloze. Přednostně je substituent (nebo jsou substituenty) ze skupiny alkyl, cykloalkyl, cyklo-

alkenyl, halogen nebo fenyl.

Substituenty radikálu R^2 mohou být dále substituovány. Alifatické nebo cykloalifatické substituenty přitom mohou být částečně nebo zcela halogenizovány, zejména fluorovány nebo chlorovány. Přednostně mají 1, 2 nebo 3 atomy fluoru nebo chloru. Když je substituentem radikálu R^2 fenylová skupina, tak může být přednostně substituována 1 až 3 atomy halogenu, zejména atomem chloru a/nebo radikálem, který přednostně je ze skupiny alkyl a alkoxl. Zvláště přednostně je fenylová skupina substituována atomem halogenu v poloze p, to znamená, že zvláště přednostní substituent radikálu R^2 je fenylový radikál substituovaný halogenem v poloze p. Radikál R^2 může být také kondenzován nasyceným pětičlenným kruhem, přičemž tento kruh může mít 1 až 3 alkylové substituenty.

R^2 značí potom například indanyl, thiaindanyl a oxaindanyl. Přednostní jsou indanyl a 2-oxaindanyl, které jsou vázány přes čtvrtou polohu na atom dusíku.

Podle přednostního provedení obsahuje prostředek podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce I, kde má A následující význam:

fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxathiinyl, dihydrooxathiinyloxid, dihydrooxathiinyldioxid, furyl, thiazolyl, pyrazolyl nebo oxazolyl, přičemž tyto skupiny mohou mít 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou nezávisle na sobě tvořeny alkylem, halogenem, difluormethylem a trifluormethylem.

Podle dalšího přednostního provedení značí A: pyridin-3-yl, který je případně ve druhé poloze substituován halogenem, methylem, difluormethylem, trifluormethylem, methoxy, methylthiem, methylsulfinylem, nebo methylsulfonylem,

fenyl, který je případně substituován ve druhé poloze methylem, trifluormethylem, chlorem, bromem nebo jódem,

2-methyl-5,6-dihydropyran-3-yl,

2-methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl nebo jeho 4-oxid nebo 4,4-dioxid,

2-methyl-furan-3-yl, který je případně substituován ve čtvrté a/nebo páté poloze methylem,

thiazol-5-yl, který je případně substituován ve druhé a/nebo čtvrté poloze methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem,

thiazol-4-yl, který je případně substituován ve druhé a/nebo páté poloze methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem,

1-methylpyrazol-4-yl, který je případně substituován ve třetí a/nebo páté poloze methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem, nebo

oxazol-5-yl, který je případně ve druhé a/nebo čtvrté poloze substituován methylem nebo chlorem.

Podle dalšího přednostního provedení obsahují prostředky podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce I, kde R^2 značí fenylovou skupinu, která je substituována 1, 2 nebo 3 shora uvedenými substituenty.

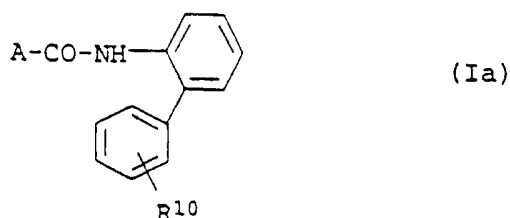
Podle dalšího přednostního provedení obsahují prostředky podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce I, kde R^2 značí fenylovou skupinu, která má ve druhé poloze jeden z následujících substituentů:

C₃-C₆-alkyl, C₅-C₆-cykloalkenyl, C₅-C₆-cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, přičemž tyto skupiny mohou být substituovány 1, 2, nebo 3 C₁-C₄-alkylovými skupinami,

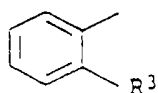
fenyl, který je substituován 1 až 5 atomy halogenu a/nebo 1 až 3 skupinami, které jsou tvořeny nezávisle na sobě C₁-C₄-alkylem, C₁-C₄-halogenalkylem, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-halogenalkoxy, C₁-C₄-alkylthio a C₁-C₄-halogenalkylthio,

indanyl nebo oxaindanyl, který je případně substituován 1, 2 nebo 3 C₁-C₄-alkylovými skupinami.

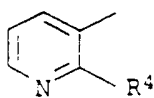
Podle dalšího přednostního provedení obsahují prostředky podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce Ia,



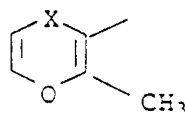
kde A značí



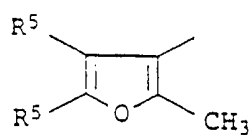
(A1)



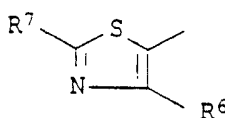
(A2)



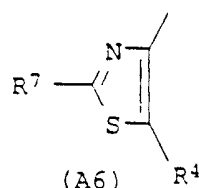
(A3)



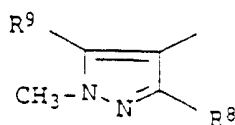
(A4)



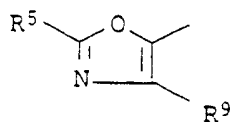
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

kde značí:

X methylen, síra, sulfinyl nebo sulfonyl (SO₂),

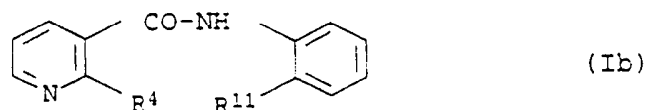
R³ methyl, difluormethyl, trifluormethyl, chlor, brom nebo jód,

R⁴ trifluormethyl nebo chlor,

R⁵ vodík nebo methyl,

- R⁶ methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R⁷ vodík, methyl nebo chlor,
 R⁸ methyl, difluormethyl nebo trifluormethyl,
 R⁹ vodík, methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R¹⁰ C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio nebo halogen.

Podle zvláště přednostního provedení obsahují prostředky jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce Ib



kde značí:

R⁴ halogen a

R¹¹ fenyl, který je substituován halogenem.

Použitelné amidové sloučeniny vzorce I jsou uvedeny v EP-A-545 099 a 589 301, na které se tímto v plném rozsahu odkazuje.

Výroba amidových sloučenin vzorce I je známá například z EP-A-545 099 nebo 589 301, nebo se může provést pomocí analogických způsobů.

K dosažení synergického účinku dostačuje již malý podíl amidové sloučeniny vzorce I. Přednostně se používají amidová sloučenina vzorce I tetrachlorisofthalonitril vzorce II v hmotnostním poměru v rozsahu 20:1 až 1:20, zejména 10:1 až 1:10.

Sloučeniny vzorce I jsou pro zásaditý charakter v nich obsažených atomů dusíku schopny tvořit s anorganickými nebo organickými kyselinami nebo kovovými iony soli nebo adukty.

Příkladem anorganických kyselin jsou kyseliny

halogenovodíkové, jako fluorovodíková, chlorovodíková, bromovodíková a jodovodíková, kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Jako organické kyseliny přichází do úvahy například kyselina mravenčí, kyselina uhličitá a alkanové kyseliny jako kyselina octová, kyselina trifluoroctová, kyselina trichloroctová a kyselina propionová a rovněž kyselina glykolová, kyselina thiokyanová, kyselina mléčná, kyselina jantarová, kyselina citronová, kyselina benzoová, kyselina skořicová, kyselina oxalová, kyseliny alkylsulfonové (kyseliny sulfonové s přímými nebo rozvětvenými alkylovými radikály s 1 až 20 atomy uhlíku), arylsulfonové kyseliny nebo aryldisulfonové kyseliny (aromatické radikály jako fenyl a naftyl, které nesou jednu nebo dvě skupiny sulfonové kyseliny), kyseliny alkylfosfonové (kyseliny fosfonové s přímými nebo rozvětvenými alkylovými zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku), arylfosfonové kyseliny nebo aryldifosfonové kyseliny (aromatické radikály jako fenyl nebo naftyl, které nesou jeden nebo dva radikály kyseliny fosforečné), přičemž alkylové, případně arylové radikály mohou nést další substituenty, například kyselinu p-toluensulfonovou, kyselinu salycilovou, kyselinu p-aminosalycilovou, kyselinu 2-fenoxybenzoovou, kyselinu 2-acetoxybenzoovou a podobně.

Jako kovové iony přichází do úvahy zejména iony prvků první až osmé vedlejší skupiny, zejména chromu, manganu, železa, kobaltu, niklu, mědi, zinku, a vedle toho druhé hlavní skupiny, především vápníku a hořčíku, třetí a čtvrté hlavní skupiny, zejména hliníku, zinku a olova. Kovy se přitom mohou případně použít v různých jim příslušejících mocenstvích.

Přednostně se používají při přípravě směsí čisté účinné látky vzorce I a II, k nimž se mohou přimísit další účinné látky proti škodlivým houbám nebo proti jiným škůdcům jako hmyz, pavouci nebo také herbicidy nebo účinné látky regulující růst nebo hnojivo.

Směsi ze sloučenin vzorce I a II, případně sloučeniny vzorce I a II současně společně nebo odděleně použité se vyznačují vynikajícím účinkem proti širokému spektru pro rostliny pathogenním houbám, zejména druhu ascomyceten, basidiomyceten, phycomyceten a deuteromyceten. Jsou zčásti systémově účinné a mohou se proto také použít jako listové nebo půdní fungicidy.

Zvláštní význam mají pro potírání množství hub na různých kulturních rostlinách jako bavlna, rostliny zeleniny (například okurky, fazole, rajčata, brambory a tykve), ječmen, tráva, oves, banány, káva, kukuřice, rostliny ovoce, rýže, žito, soja, víno, pšenice, okrasné rostliny, cukrová třtina a rovněž na řadě semen.

Zvláště jsou vhodné k potírání následujících pro rostliny pathogenních hub: *erysiphe graminis* na obilí, *erysiphe cichoracearum* a *sphaerotheca fuliginea* na rostlinách tykve, *podosphaera leucotricha* na jablkách, *unicinula necator* na révě, druhů *puccinia* na obilí, druhů *rhizoctonia* na bavlně, rýži a travním drnu, druhů *ustilago* na obilí a cukrové třtině, *venturia inaequalis* na jablkách, druhů *helminthosporium* na obilí, *septoria nodorum* na pšenici, *botrytis cinera* na jahodách, zelenině, okrasných rostlinách a révě, *cercospora arachidicola* na podzemnici olejné, *pseudocercospora* *herpotrichoides* na pšenici a ječmenu, *pyricularia oryzae* na rýži, *phytophthora infestans* na bramborách a rajčatech, *plasmopara viticola* na révě, druhů *pseudoperonospora* na chmelu a okurkách, druhů *alternaria* na zelenině a ovoci, druhů *mycosphaerella* na banánech a druhů *fusarium* a *verticillium*.

Zvláště přednostně jsou směsi podle vynálezu použitelné k potírání hub na kulturách révy a ovoce a rovněž na okrasných rostlinách.

Sloučeniny vzorce I a II se mohou použít současně společně nebo odděleně nebo po sobě, přičemž pořadí při

oddělených aplikacích nemá žádný vliv na výsledek potírání.

Použitá množství směsí podle vynálezu především u hospodářských kultur rostlin činí podle typu požadovaného efektu 0,01 až 8 kg/ha, přednostně 0,1 až 5 kg/ha, zejména 0,5 až 3,0 kg/ha.

Použitá množství sloučeniny I přitom leží v rozsahu 0,01 až 2,5 kg/ha, přednostně 0,05 až 2,5 kg/ha, zejména 0,1 až 1,0 kg/ha.

Použitá množství sloučenin vzorce II leží v rozsahu 0,01 až 10 kg/ha, přednostně 0,05 až 5 kg/ha, zejména 0,05 až 2,0 kg/ha.

Při ošetřování osiva se obecně používá množství směsí 0,001 až 250 g/kg osiva, přednostně 0,01 až 100 g/kg, zejména 0,01 až 50 g/kg.

Pokud jsou potírány pro rostliny pathogenní škodlivé houby, provádí se oddělená nebo společná aplikace sloučenin vzorce I a II nebo směsí ze sloučenin vzorce I a II postřikem nebo poprášením semen, rostlin nebo půdy, před nebo po zasetí rostlin nebo před nebo po vzejití rostlin.

Fungicidní synergické směsi podle vynálezu, respektive sloučeniny vzorce I a II se mohou připravit například ve formě přímo rozstřikovatelných roztoků, prášků nebo suspenzí nebo ve formě vysokoprocentních vodnatých, olejových nebo ostatních suspenzí, disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, práškových prostředků, rozptylovacích prostředků nebo granulátů a používají se rozstřikováním, mlžením, rozprašováním, rozptylováním nebo zaléváním. Použitá forma je závislá na účelu použití, v každém případě se musí zajistit pokud možno jemné a rovnoměrné rozdělení směsi podle vynálezu.

Formulování se provádí známým postupem, například

rozpuštěním účinné látky v rozpouštědle a/nebo jejím umístěním na nosné látce, případně za použití emulgátorů a dispergátorů, přičemž v případě, že je rozpouštědlem voda, mohou se jako pomocná rozpouštědla použít také jiná organická rozpouštědla. Jako pomocné látky přichází pro to v podstatě do úvahy rozpouštědla jako aromáty (například xylen), chlorované aromáty (chlorbenzen), parafíny (například ropné frakce), alkoholy (například methanol, butanol), ketony (například cyklohexanon), aminy (například ethanolamin, dimethylformamid) a voda, nosné látky jako přírodní kamenné moučky (například kaoliny, jílové zeminy, mastek, křída) a syntetické kamenné moučky (například vysoce disperzní kyselina křemičitá, křemičitany), emulgátory jako neionogenní a anionové emulgátory (například ether polyoxyethylenu a mastného alkoholu, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory jako ligninsulfitové výluhy a methylcelulóza.

Jako povrchově aktivní látky přichází do úvahy soli alkalických kovů, kovů alkalických zemin a amonné soli aromatických sulfonových kyselin, například kyseliny lignin-sulfonové, kyseliny fenolsulfonové, kyseliny naftalensulfonové a kyseliny dibutyl-naftalensulfonové a rovněž mastných kyselin, alkylsulfonátů a alkylarylsulfonátů, alkylsulfátů, laurylether-sulfátů a sulfátů mastných alkoholů a rovněž soli sulfátovaných hexadecanolů, heptadecanolů a oktadecanolů a rovněž glykol-etherů mastných alkoholů, kondenzační produkty sulfonovaného naftalenu a jeho derivátů s formaldehydem, kondenzační produkty naftalenu, případně naftalensulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylenoktylfenoether, ethoxylizovaný isooktylfenol, oktylfenol nebo nonylfenol, alkylfenoether, tributylfenolpolyglykoether, alkylarylpolyletheralkoholy, isotridodekylalkohol, kondenzáty ethylenoxidu mastného alkoholu, ethoxylizovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylether nebo polyoxypropylen, laurylalkoholpolyglykoetheracetát, ester sorbitu, ligninsulfitové výluhy nebo methylcelulóza.

Práškové, zásypové a poprašovací prostředky se mohou

vyrobit mícháním nebo společným mletím sloučenin vzorce I a II nebo směsi ze sloučenin vzorce I a II, s pevnou nosnou látkou.

Granuláty se obecně vyrobí vazbou účinné látky nebo účinných látek na pevnou nosnou látku.

Jako plniva, případně pevné nosné látky, slouží například minerální zeminy jako silikagel, křemičité kyseliny, křemičité gely, silikáty, mastek, kaolín, vápenec, vápno, křída, bolus, spraš, jíl, dolomit, křemelina, síran vápenatý, síran hořečnatý, oxid hořečnatý, mleté plastické hmoty a rovněž hnojiva jako síran amonný, fosforečnan amonný, dusičnan amonný, močoviny a rostlinné produkty jako obilná moučka, moučka z kůry, dřevěná moučka, moučka ze skořábek ořechů, celulózový prach nebo jiné pevné nosné látky.

Formulované látky obsahují obecně 0,1 až 95 hmotn. %, přednostně 0,5 až 90 hmotn. % jedné ze sloučenin vzorce I nebo II, případně směsi ze sloučenin vzorce I a II. Účinné látky se přitom používají v čistotě 90 % až 100 %, přednostně 95 % až 100 % (podle NMR- nebo HPLC-spektra).

Sloučeniny vzorce I nebo II, případně směsi nebo příslušné formulace se používají tak, že se působí na škodlivé houby, na jejich životní prostředí, od nich zbavované rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory pomocí fungicidně účinného množství směsi, respektive sloučenin vzorce I a II při odděleném nanášení.

Aplikace se může provést před nebo po napadení škodlivou houbou.

Příklady provedení vynálezu

V následujícím jsou uvedeny příklady přípravků, které obsahují účinnou látku:

- I. Roztok z 90 hmotn. dílů účinné látky a 10 hmotn. dílů N-methylpyrrolidonu, který je vhodný k použití ve formě menších kapek.
- II. směs z 20 hmotn. dílů účinné látky, 80 hmotn. dílů xylenu, 10 hmotn. dílů adičního produktu z 8 až 10 mol ethylenoxidu na 1 mol N-monoetanolamidu kyseliny olejové, 5 hmotn. dílů vápenaté soli kyseliny dodecylbenzolsulfonové a 5 hmotn. dílů adičního produktu ze 40 mol ethylenoxidu na 1 mol ricinového oleje. Jemným rozdělením roztoku ve vodě se získá disperze.
- III. Vodnatá disperze z 20 hmotn. dílů účinné látky, 40 hmotn. dílů cyklohexanonu, 30 hmotn. dílů isobutanolu, 20 hmotn. dílů adičního produktu ze 40 molů etylenoxidu na 1 mol ricinového oleje.
- IV. Vodnatá disperze z 20 hmotn. dílů účinné látky, 25 hmotn. dílů cyklohexanonu, 65 hmotn. dílů frakce minerálního oleje s teplotou varu 210 až 280 °C a 10 hmotn. dílů adičního produktu ze 40 mol etylenoxidu na 1 mol ricinového oleje.
- V. V kladivovém mlýně rozemletá směs z 80 hmotn. dílů účinné látky, 3 hmotn. dílů sodné soli kyseliny diisobutyl-naftalen-1 sulfonové, 10 hmotn. dílů sodné soli kyseliny ligninsulfonové ze sulfitového výluhu a 7 hmotn. dílů práškového gelu kyseliny křemičité. Jemným rozdělením směsi vodě se obdrží postřiková kapalina.
- VI. Směs ze 3 hmotn. dílů účinné látky a 97 hmotn. dílů jemného kaolinu. Tento posypový prostředek obsahuje 3 hmotn. % účinné látky.
- VII. Směs z 30 hmotn. dílů účinné látky, 92 hmotn. dílů práškového gelu kyseliny křemičité a 8 hmotn. dílů parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto

gelu kyseliny křemičité. Toto úprava dává účinné látce dobrou přilnavost.

VIII. Stabilní vodnatá disperze ze 40 hmotn. dílů účinné látky, 10 hmotn. dílů sodné soli kondenzátu kyseliny fenolsulfonové, močoviny a formaldehydu, 2 hmotn. dílů křemičitého gelu a 48 hmotn. dílů vody, která se může dále zředit.

IX. Stabilní olejová disperze z 20 hmotn. dílů účinné látky, 2 hmotn. dílů vápenaté soli kyseliny dodecylbenzolsulfonové, 8 hmotn. dílů polyglykoetheru mastného alkoholu, 20 hmotn. dílů sodné soli kondenzátu kyseliny fenolsulfonové, močoviny a formaldehydu a 88 hmotn. dílů parafinového minerálního oleje.

Příklad použití

Synergickou účinnost směsí podle vynálezu lze prokázat následujícími pokusy:

Účinné látky se připraví odděleně nebo společně jako 10 % emulze ve směsi ze 63 hmotn. % cyklohexanonu a 27 hmotn. % emulgátoru a příslušně se zředí na požadovanou koncentraci vodou.

Vyhodnocení je provedeno stanovením napadené listové plochy v procentech. Tyto procentní hodnoty jsou přepočítány na stupeň účinnosti. Stupeň účinnosti (W) se vypočítá podle Abotova vzorce následně:

$$W = (1 - a) \cdot 100 / B$$

a odpovídá napadení houbou u ošetřených rostlin v % a

B odpovídá napadení houbou u neošetřených kontrolních rostlin v %

Při stupni účinnosti 0 odpovídá napadení ošetřovaných rostlin napadení u neošetřovaných kontrolních rostlin, při stupni účinnosti 100 nemají ošetřované rostliny žádné napadení.

Očekávaný stupeň účinnosti směsí účinných látek se zjistí podle Colbyho vzorce (R.S. Colby, Weeds 15 20-22 (1967)) a porovná se s pozorovanými stupni účinnosti.

Colbyho vzorec: $E = x + y - x.y/100$

E očekávaný stupeň účinnosti, vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití směsi z účinných látek A a B v koncentracích a, b,

x stupeň účinnosti, vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití účinné látky A v koncentraci a,

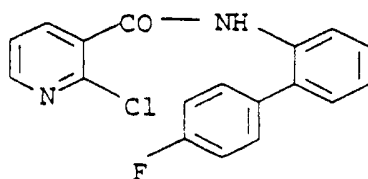
y stupeň účinnosti, vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití účinné látky B v koncentraci b,

Příklad použití 1

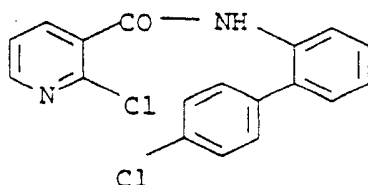
Účinnost proti botrytis cinerea na paprikových luskách

Kotouče se zelenými paprikovými lusky byly postříkány až na kapkovou vlhkost vodnatým přípravkem účinné látky, který byl připraven z kmenového roztoku z 10 % účinné látky, 63 % cyklohexanonu a 27 % emulgačního prostředku. 2 hodiny po usušení nastříkaného povlaku byly kotouče s plody infikovány suspenzí spór botrytis cinerea, která obsahovala $1,7 \times 10^6$ spór v ml 2 %ního biologického roztoku. Infikované kotouče s plody byly následně inkubovány 4 dny při teplotě 18 °C ve vlhké komoře. Potom byl vizuálně zjišťován rozsah vývoje napadení botrytis na kotoučích s plody.

Jako sloučeniny vzorce I byly použity následující komponenty:



I.1



I.2

Výsledky jsou patrné v následujících tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1

příklad	účinná látka	koncentrace účinné látky v postřiku v ppm	stupeň účinnosti v % z neošetřené kontroly
1V	neošetřeno	0 (100 % napadení)	0
2V	sloučenina I.1	12,5	20
3V	sloučenina I.2	50	85
4V	sloučenina 2	50 12,5	0 0

Tabulka 2

př.	směs podle vynálezu (obsah v ppm)	pozorovaný st. účinnosti	vypočtený st. účinnosti ^{x)}
5	12,5 ppm I.1 + 12,5 ppm II	40	20
6	50 ppm I.1 + 50 ppm II	97	85

^{x)} vypočítáno podle Colbyho vzorce

Z výsledků pokusů vyplývá, že pozorovaný stupeň účinnosti je ve všech poměrech směsi vyšší, než stupeň účinnosti, vypočítaný podle Colbyho vzorce.

Příklad použití 2

Účinnost proti botryis cinerea na rajčatech

Listy rostliny druhu "Große Fleischtomate" byly postříkány až na kapkovou vlhkost vodnatou suspenzí který byl připraven z kmenového roztoku z 10 % účinné látky, 63 % cyklohexanonu a 27 % emulgačního prostředku. Následující den byly listy infikovány vodnatou supenzí spór phytopor. Následně byly rostliny odstaveny komory nasycené vodní párou při teplotách mezi 16 a 18 °C. Po 6 dnech byla na neošetřených, avšak infikovaných kontrolních rostlinách vyvinuta hniloba tak silně, že bylo možné vizuálně v procentech zjistit napadení. Výsledky pokusů jsou patrné z tabulek 3 a 4.

Tabulka 3

příklad	účinná látka	koncentrace účinné látky v postřiku v ppm	stupeň účinnosti v % z neošetřené kontroly
7V	kontrola (neošetřeno)	(100 % napadení)	0
8V	sloučenina I.1	0.8	0
9V	sloučenina I.2	0,8	0
10V	sloučenina II	0,8	0

Tabulka 4

př.	směs podle vynálezu (obsah v ppm)	pozorovaný st. účinnosti	vypočtený st. účinnosti ^{x)}
11	0,8 ppm I.1 + 0,8 ppm II	50	0
12	0,8 ppm I.2 + 0,8 ppm II	30	0

x) vypočítáno podle Colbyho vzorce

Z výsledků pokusů vyplývá, že pozorovaný stupeň účinnosti je ve všech poměrech směsi vyšší, než stupeň účinnosti, vypočítaný podle Colbyho vzorce.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fungicidní směsi, vyznačující se tím, že v synergicky účinném množství obsahují jako aktivní komponenty:

a) amidovou sloučeninu vzorce I



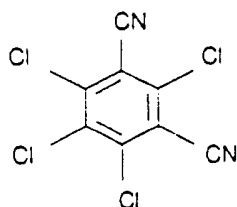
kde

A značí arylovou skupinu nebo aromatický nebo nearomatický, pěti- nebo šestičlenný heterocyklus, který má 1 až 3 heteroatomy ze skupiny O, N a S, přičemž arylová skupina nebo heterocyklus případně má 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou navzájem nezávislé, ze skupiny alkyl, halogen, CHF₂, CF₃, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl a alkylsulfonyl,

R¹ značí atom vodíku,

R² fenylovou nebo cykloalkylovou skupinu, která případně má 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou navzájem nezávislé, ze skupiny alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogen, přičemž alifatické a cykloalifatické radikály jsou případně částečně nebo zcela halogenizovány a/nebo jsou případně cykloalifatické radikály substituovány 1 až 3 alkylovými skupinami a přičemž fenylová skupina případně má 1 až 5 halogenových atomů a/nebo 1 až 3 substituenty, které jsou navzájem nezávislé, ze skupiny alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio a halogenalkylthio a přičemž amidická fenylová skupina je případně kondenzována nasyceným pětičlenným kruhem, který případně je substituován jednou nebo více alkylovými skupinami a/nebo heteroatomem ze skupiny O a S a

b) tetrachlorisoftalonitril vzorce (II).



(II)

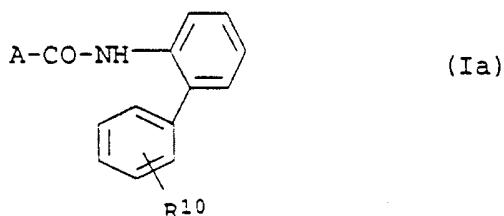
2. Fungicidní směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že ve vzorci I značí radikál A:
- fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxathiinyl, dihydrooxathiinyloxid, dihydrooxathiinyldioxid, furyl, thiazolyl, pyrazolyl nebo oxazolyl, přičemž tyto skupiny případně mají 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou nezávisle na sobě tvořeny alkylem, halogenem, difluormethylem a trifluormethylem.
3. Fungicidní směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že ve vzorci I značí radikál A:
- pyridin-3-yl, který je případně ve druhé poloze substituován halogenem, methylem, difluormethylem, trifluormethylem, mehoxy, methylthiem, methylsulfinylem, nebo methylsulfonylem,
- fenyl, který je případně substituován ve druhé poloze methylem, trifluormethylem, chlorem, bromem nebo jódem,
- 2-methyl-5,6-dihydropyran-3-yl,
- 2-methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl nebo jeho 4-oxid nebo 4,4-dioxid,
- 2-methyl-furan-3-yl, který je případně substituován ve čtvrté a/nebo páté poloze methylem,
- thiazol-5-yl, který je případně substituován ve druhé a/nebo čtvrté poloze methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem,
- thiazol-4-yl, který je případně substituován ve druhé a/nebo páté poloze methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem,
- 1-methylparazol-4-yl, který je případně substituován ve třetí a/nebo páté poloze methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem, nebo
- oxazol-5-yl, který je případně ve druhé a/nebo čtvrté poloze substituován methylem nebo chlorem.
4. Fungicidní směs podle jednoho z předchozích nároků, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu vzorce I, kde R^2

značí fenylovou skupinu, která je případně substituována 1, 2 nebo 3 v nároku 1 uvedenými substituenty.

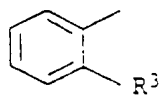
5. Fungicidní směs podle nároku 4, vyznačující se tím, že R^2 značí fenylovou skupinu, která má ve druhé poloze jeden z následujících substituentů:

C_3 - C_6 -alkyl, C_5 - C_6 -cykloalkenyl, C_5 - C_6 -cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, přičemž tyto skupiny mohou být substituovány 1, 2, nebo 3 C_1 - C_4 -alkylovými skupinami, fenyl, který je substituován 1 až 5 atomy halogenu a/nebo 1 až 3 nezávisle na sobě zvolenými následujícími skupinami: C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -halogenalkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio a C_1 - C_4 -halogenalkylthio, nebo R^2 značí indanyl nebo oxaindanyl, který je případně substituován 1, 2 nebo 3 C_1 - C_4 -alkylovými skupinami.

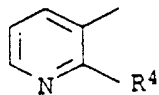
6. Fungicidní směs podle jednoho z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že obsahuje amidovou sloučeninu následujícího vzorce Ia:



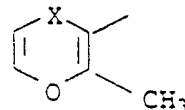
kde A značí



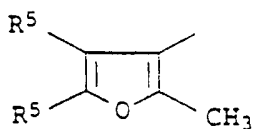
(A1)



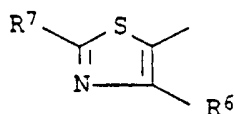
(A2)



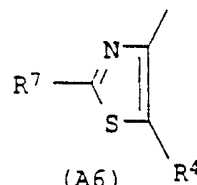
(A3)



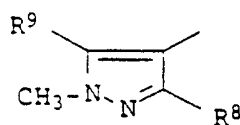
(A4)



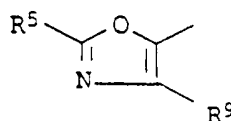
(A5)



(A6)



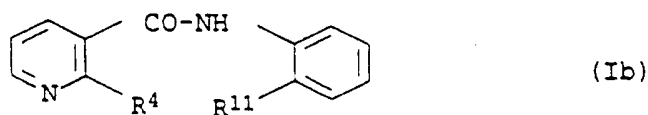
(A7)



(A8)

- X methylen, síra, sulfinyl nebo sulfonyl (SO₂),
 R³ methyl, difluormethyl, trifluormethyl, chlor, brom nebo jód,
 R⁴ trifluormethyl nebo chlor,
 R⁵ vodík nebo methyl,
 R⁶ methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R⁷ vodík, methyl nebo chlor,
 R⁸ methyl, difluormethyl nebo trifluormethyl,
 R⁹ vodík, methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R¹⁰ C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio nebo halogen.

7. Fungicidní směs podle jednoho z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že obsahuje jako amidovou sloučeninu sloučeninu následujícího vzorce Ib:

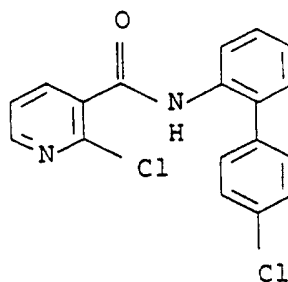
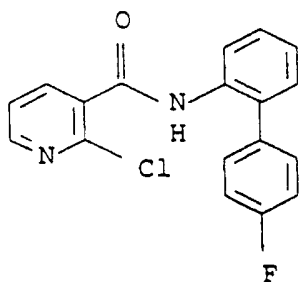


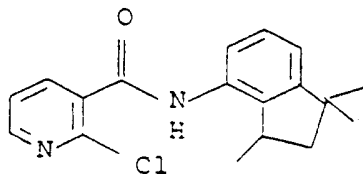
kde značí:

R⁴ halogen a

R¹¹ fenyl, který je substituován halogenem.

8. Fungicidní směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že obsahuje jako amidovou sloučeninu sloučeninu následujících vzorců:





9. Fungicidní směs podle jednoho z předchozích nároků, vyznačující se tím, že je kondicována na dvě části, přičemž jedna část obsahuje amidovou sloučeninu vzorce I na pevném nebo tekutém nosiči a druhá část obsahuje azol vzorce II na pevném nebo tekutém nosiči.
10. Způsob potírání škodlivých hub, vyznačující se tím, že se na houby, jejichž životní prostředí, nebo materiály, rostliny, semena, půdu, plochy nebo prostory, chráněné před napadením houbami, působí fungicidní směsí podle jednoho z nároků 1 až 9, přičemž se účinnými látkami vzorce I a azolem vzorce II působí současně, a to společně nebo odděleně, nebo za sebou.

PETER KALENSKY
ATTORNEY AT LAW

1000 10th St., Suite 2
San Francisco, CA 94103