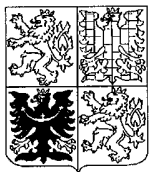


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.05.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.05.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19722224**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/EP98/02876**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/53690**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4205

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
A 01 N 47/24

/(A 01 N 47/24, A 01 N 43:36)

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESellschaft,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Schelberger Klaus, Gönheim, DE;
Scherer Maria, Landau, DE;
Sauter Hubert, Mannheim, DE;
Müller Bernd, Frankenthal, DE;
Birner Erich, Altleiningen, DE;
Leyendecker Joachim, Ladenburg, DE;
Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE;
Lorenz Gisela, Neustadt, DE;
Strathmann Siegfried, Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:

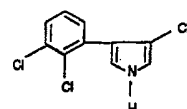
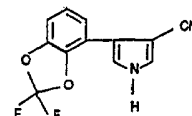
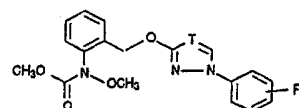
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Fungicidní směs a způsob potírání škodlivých
hub**

(57) Anotace:

Fungicidní směs obsahuje v synergicky účinném množství a) karbamitan vzorce I, ve kterém symboly T, n a R mají specifický význam a b) alespoň jednu sloučeninu vzorce II nebo III. Způsob potírání škodlivých hub, který spočívá v aplikaci sloučenin vzorců I, II a III na jejich životní prostředí.



24.11.99

Fungicidní směs a způsob potírání škodlivých hub

Oblast techniky

Předložený vynález se týká fungicidní směsi. Kromě toho se vynález týká způsobu potírání škodlivých hub pomocí směsí sloučenin vzorce I a II nebo III a použití sloučenin vzorce I a II nebo III k výrobě takovýchto směsí.

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny vzorce I, jejich výroba a jejich účinky proti škodlivým houbám jsou známé z literatury (WO-A 96/01,256 a WO-A 96/01,258).

Sloučenina vzorce II je známá z K. Gehmanna, R. Nyfelera, A.J. Leadbeatera, D. Nevilla a D. Sozzi, Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1990, svazek 2, str. 399 (obecné označení: fludioxinil) a lze ji komerčně získat od firmy Novartis.

Sloučenina III je známá z D. Nevilla, R. Nyfelera, D. Sozzi, Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1988, svazek 1, strana 65 (obecné označení: fenpiclonil).

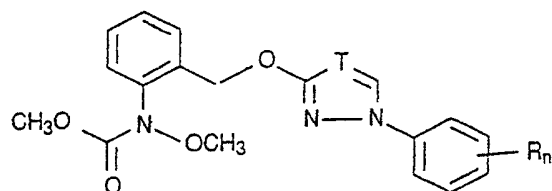
Podstata vynálezu

Z pohledu snížení používaných množství a zlepšení účinného spektra známých sloučenin spočívá úkol předloženého vynálezu ve směsích, které vykazují při sníženém celkovém množství použitých účinných látek zlepšenou účinnost proti škodlivým houbám (synergické směsi).

Proto byly nalezeny v následujícím definované fungicidní směsi, které podle vynálezu obsahují v synergicky

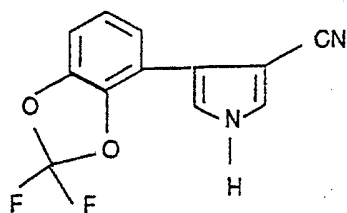
účinném množství:

a) karbamitan vzorce I,

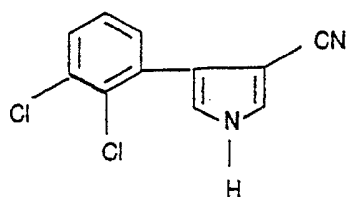


ve kterém T značí CH nebo N, n značí 0, 1 nebo 2 a R halogen, C₁-C₄-alkyl nebo C₁-C₄-halogenalkyl, přičemž zbytky R mohou být, když n značí 2, různé a

b) účinnou látku vzorce II nebo III,



(II)



(III)

Kromě toho bylo zjištěno, že při současném společném nebo odděleném použití sloučenin vzorce I a II a/nebo III nebo při použití sloučenin vzorce I a II a/nebo III po sobě lze škodlivé houby potírat lépe, než samotnými jednotlivými sloučeninami.

Vzorec I reprezentuje zejména karbamidany, v nichž kombinace substituentů odpovídá řádce následující tabulky 1.

Tabulka 1

Poř.č.	T	R _n
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH ₃
I.11	N	3-CH ₃
I.12	N	4-CH ₃
I.13	N	2-CH ₂ CH ₃
I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
I.15	N	4-CH ₂ CH ₃
I.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
I.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
I.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
I.19	N	2-CF ₃
I.20	N	3-CF ₃
I.21	N	4-CF ₃
I.22	N	2,4-F ₂
I.23	N	2,4-Cl ₂

Poř.č.	T	R _n
I.24	N	3,4-Cl ₂
I.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
I.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH ₃
I.37	CH	3-CH ₃
I.38	CH	4-CH ₃
I.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
I.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
I.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
I.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
I.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
I.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
I.45	CH	2-CF ₃
I.46	CH	3-CF ₃
I.47	CH	4-CF ₃

Poř.č.	T	R _n
I.48	CH	2,4-F ₂
I.49	CH	2,4-Cl ₂
I.50	CH	3,4-Cl ₂
I.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
I.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Zvláště přednostní jsou sloučeniny I.12, I.23, I.32 a I.38.

Sloučeniny vzorce I mohou být použity ve vztahu ke dvojným vazbám C=Y-, případně C=CH- nebo C=N- v E- nebo Z-konfiguraci (ve vztahu na seskupení funkce kyseliny karboxylové). Na základě toho se mohou používat ve směsi podle vynálezu buď jako čisté E- nebo Z- izomery nebo jako E/Z-izomerové směsi. Přednostně se používají E/Z-izomerové směsi nebo Z-izomer, přičemž zvláště přednostní je Z-izomer.

C=N dvojně vazby oximetherových seskupení v postranním řetězci sloučenin vzorce I se mohou použít jako čisté E- nebo Z-izomery nebo jako E/Z izomerové směsi. Sloučeniny vzorce I se mohou ve směsích podle vynálezu použít jak jako izomerové směsi, tak také jako čisté izomery. Vzhledem k jejich použití jsou zvláště přednostní sloučeniny vzorce I, v nichž jsou koncová oximetherová seskupení postranního řetězce v cis-konfiguraci (OCH₃ k ZR').

Sloučeniny vzorce I jsou pro svůj zásaditý charakter 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, kyselina octová, kyselina trifluoroctová, kyselina trichloroctová a kyselina propionová, 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 zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku), arylsulfonové kyseliny nebo aryldisulfonové kyseliny (aromatické zbytky 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 zbytky jako fenyl nebo naftyl, které nesou jeden nebo dva zbytky kyseliny fosforečné), přičemž alkyl-, případně alkylové zbytky 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 druhé hlavní skupiny, zejména vápník nebo hořčík, třetí a čtvrté hlavní skupiny, zejména hliník, cín a olovo, rovněž první až osmé vedlejší skupiny, zejména chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, měď, zinek a podobně. Zvláště přednostní jsou kovové iony prvků vedlejších skupin čtvrté periody. Kovy se přitom mohou použít v různých jim příslušejících mocnostvích.

Přednostně se používají při přípravě směsí čisté účinné látky vzorce I a II, k nimž se mohou přimísit podle potřeby 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, deuteromyceten, phycomyceten a basidiomyceten. Jsou zčásti systémově účinné a mohou se použít také jako listové nebo půdní fungicidy.

Zvláštní význam mají pro potírání množství hub na různých kulturních rostlinách jako bavlna, rostliny zeleniny (například okurek, fazolí a tykve), ječmen, tráva, oves, 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, druhů *pseudoperonospora* na rostlinách tykve a chmelu, *plasmopara viticola* na révě, druhů *alternaria* na zelenině a ovoci, a druhů *fusarium* a *verticillium*.

Jsou kromě toho použitelné v ochraně materiálů (například v ochraně dřeva), například proti *paecilomyces variotii*.

Sloučeniny vzorce I a II a/nebo III se mohou použít současně společně nebo odděleně nebo po sobě, přičemž pořadí při oddělených aplikacích nemá žádný vliv na výsledek potírání.

Sloučeniny vzorce I a II a/nebo III se používají obvykle v hmotnostním poměru 0,05:1 až 20:1, přednostně 0,1:1 až 10:1, zejména 0,2:1 až 5:1 (II a/nebo III:I).

Použitá množství směsí podle vynálezu činí podle typu požadovaného efektu pro sloučeniny vzorce I 0,005 až 0,5 kg/ha, přednostně 0,05 až 0,5 kg/ha, zejména 0,05 až 0,2 kg/ha.

Použitá množství sloučenin vzorce II a/nebo III činí zpravidla 0,01 až 1 kg/ha, přednostně 0,05 až 1 kg/ha, zejména 0,1 až 0,8 kg/ha.

Při ošetřování osiva se používá množství směsi 0,001 až 100 g/kg osiva, přednostně 0,01 až 50 g/kg, zejména 0,01 až 10 g/kg.

Pokud jsou potírány pro rostliny pathogenní škodlivé houby, provádí se oddělená nebo společná aplikace sloučenin vzorce I a II a/nebo III nebo směsi ze sloučenin vzorce I a II a/nebo III 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 a/nebo III se mohou připravit například ve formě přímo rozstřikovatelných roztoků, prášků a suspenzí nebo ve formě vysokoprocenních 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 přidavkem rozpouštědel a/nebo nosných látek. Formulováním se obvykle přimísí inertní přísady jako emulgační prostředky nebo dispergační prostředky.

Jako povrchově aktivní látky přichází do úvahy soli alkalických kovů, kovů alkalických zemin, 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, laurylethersulfátů a sulfátů mastných alkoholů a rovněž soli sulfatovaných hexadekanolů, heptadekanolů a oktadekanolů 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, alkylarylpolyetheralkoholy, isotridodekylalkohol, kondenzáty ethylenoxidu mastného alkoholu, ethoxylizovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylether nebo polyoxypropylen, laurylalkoholpolyglykoetheracetát, ester sorbitu, ligninsulfitové výluhy nebo methylcelulosa.

Práškové, zásypové a poprašovací prostředky se mohou vyrobit mícháním nebo společným mletím sloučenin vzorce I a II a/nebo III nebo směsí ze sloučenin vzorce I a II a/nebo III, s pevnou nosnou látkou.

Granuláty se vyrobí vazbou účinné látky nebo účinných látek na pevné nosné látky.

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, celulosový prach nebo jiné pevné nosné látky.

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

Sloučeniny vzorce I nebo II a/nebo III, případně směsi nebo příslušné formulace se používají tak, že se ošetřují škodlivé houby, od nich zbavované rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory pomocí fungicidně účinného množství směsi, respektive sloučenin vzorce I a II při odděleném nanášení. Použití může nastat před nebo po napadení škodlivou houbou.

Příklady provedení vynálezu

Fungicidní účinek sloučeniny a směsí lze prokázat následujícími pokusy:

Účinné látky se připraví odděleně nebo společně jako 10 % emulze ve směsi ze 70 hmotn. % cyklohexanonu, 20 hmotn. % látky Nekanil[®] LN (Lutensol[®] AP6, zesíťovací prostředek s emulačním a dispergačním účinkem na bázi ethoxylizovaných alkylfenolů) a 10 hmotn. % látky Emulphor[®] EL (Emulan[®] EL, emulgator na bázi ethoxylizovaných mastných alkoholů) 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. 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: $E = x + y + z - x.y.z/100$

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

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,

z stupeň účinnosti, vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití účinné látky C v koncentraci c,

Stupeň účinnosti (W) se vypočítá podle Abotova vzorce následně:

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

α odpovídá napadení houbou u ošetřených rostlin v % a

β 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.

Příklad použití 1

Účinnost proti botrytis cinerea na listech papriky

Semenáče papriky druhu "Neusiedler Ideal Elite" byly, potom se dobře vyvinulo 4 až 5 listů, postříkány až na kapkovou vlhkost vodným přípravkem účinné látky, který byl připraven z kmenového roztoku z 10 % účinné látky, 63 % cyklohexanonu a 27 % emulgačního prostředku. Následující den byly ošetřené rostliny infikovány suspenzí spor botrytis cinerea, která obsahovala $1,7 \times 10^6$ spor/ml ve 2 %ním vodnatém biologickém roztoku. Následně byly pokusné rostliny odstaveny do klimatizované komory s teplotou mezi 22 až 24 °C a vysokou vzdušnou vlhkostí. Po 5 dnech se mohl v % vizuálně zjišťovat rozsah vývoje napadení houbou na listech.

Výsledky jsou patrné z následujících tabulek 2 a 3.

Tabulka 2

účinná látka	koncentrace účinné látky v postřiku v ppm	stupeň účinnosti v % neošetřené kontroly
neošetřená kontrola	100 % napadení	0
sloučenina I.32	6,3 3,1	0 0
sloučenina II	6,3 3,1	70 60
sloučenina III	6,3 3,1	50 50

Tabulka 3

směs podle vynálezu	pozorovaný st. účinnosti	vypočtený st. účinnosti ^{x)}
6,3 ppm I.32 + 6,3 ppm II (směs 1:1)	97	70

směs podle vynálezu	pozorovaný st. účinnosti	vypočtený st. účinnosti ^{x)}
3,1 ppm I.32 + 3,1 ppm II (směs 1:1)	90	60
6,3 ppm I.32 + 6,3 ppm III (směs 1:1)	80	50
3,1 ppm I.32 + 3,1 ppm III (směs 1:1)	70	50

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.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

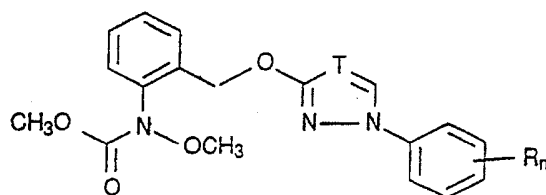


SPOLÉČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETECKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

P A T E N T O V É N Á R O K Y

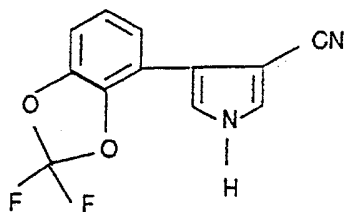
1. Fungicidní směs, **vyznačující se tím**, že obsahuje v synergicky účinném množství

a) karbamitan vzorce I,

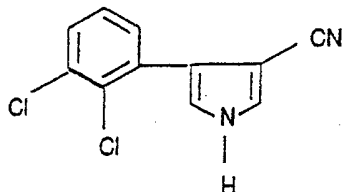


ve kterém T značí CH nebo N, n značí 0, 1 nebo 2 a R halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-halogenalkyl, přičemž zbytky R mohou být, když n značí 2, různé a

b) alespoň jednu sloučeninu vzorce II nebo III



(II)



(III)

2. Způsob potírání škodlivých hub, **vyznačující se tím**, že se ošetřují škodlivé houby, jejich životní prostředí nebo od nich zbavované rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory sloučeninou vzorce I a alespoň jednou sloučeninou vzorce II nebo III.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se ošetřují škodlivé houby, jejich životní prostředí nebo od nich zbavované rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory 0,005 až 0,5 kg/ha sloučeniny vzorce I.
4. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se ošetřují škodlivé houby, jejich životní prostředí nebo od nich zbavované rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory 0,01 až 1 kg/ha sloučeniny vzorce II a/nebo III.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

Petr Kalenský
SPOLSOVNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELAR
JOSEFČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNERI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika