

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

344-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30. 07. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.08.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19530174**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03353**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/06677**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

A 01 N 37/50

// (A 01 N 37/50,
A 01 N 43:54)

(71) Přihlášovatel:

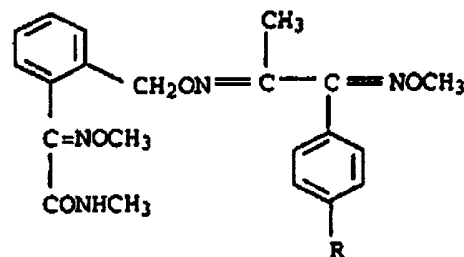
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Schwalge Barbara Dr., Heidelberg, DE;
Müller Ruth Dr., Friedelsheim, DE;
Bayer Herbert Dr., Mannheim, DE;
Sauter Hubert Dr., Mannheim, DE;
Ammermann Eberhard Dr., Heppenheim,
DE;
Lorenz Gisela Dr., Hambach, DE;
Strathmann Siegfried Dr., Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16041;

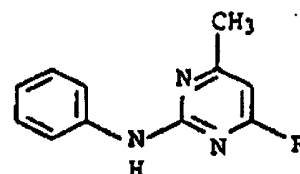


(54) Název přihlášky vynálezu:

Fungicidní směs

(57) Anotace:

Fungicidní směs obsahující v synergicky účinném množství amid oximetherkarboxylové kyseliny obecného vzorce I, kde znamená R H nebo halogen, a derivátu pyrimidinu obecného vzorce II, kde znamená R methyl, propin-1-yl nebo cyklopropyl. Způsob potírání škodlivých hub na napadených rostlinách, semenech, půdách a materiálech uvedenou fungicidní směsí.



02.04.98

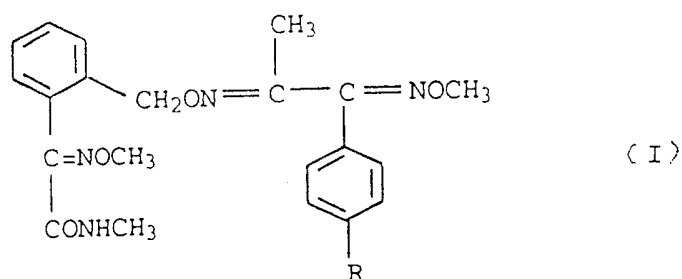
- 1 -

Fungicidní směsOblast techniky

Vynález se týká fungicidní směsi, která obsahuje v synergicky významném množství amid oximetherkarboxylové kyseliny a derivát pyrimidinu.

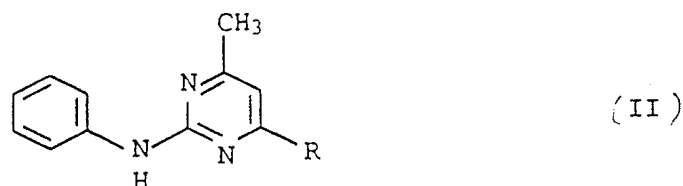
Dosavadní stav techniky

Amid oximetherkarboxylové kyseliny obecného vzorce I



kde znamená R atom vodíku nebo halogenu, způsob jeho výroby a jeho účinek proti škodlivým houbám jsou známy z literatury (světový patentový spis číslo WO-A 95/18 789).

Rovněž derivát pyrimidinu obecného vzorce II



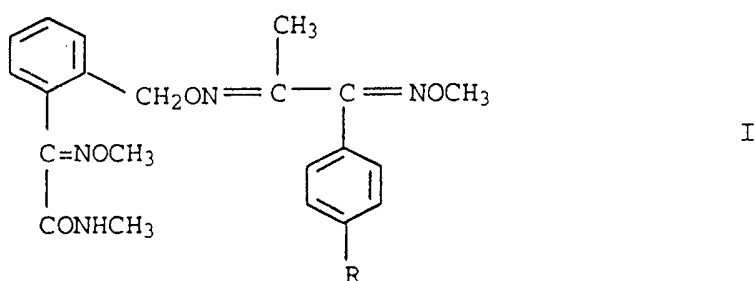
kde znamená R skupinu methylovou, propin-1-ylovou nebo cyklopropylovou, způsob jeho výroby a jeho účinek proti škodlivým houbám jsou známy z literatury [R = methyl: DD-A 151 404, název Pyrimethanil; R = 1-propinyl: EP-A 224 339, název Mepanipyrim; R = cyklopropyl: EP-A 310 550].

Nyní se s překvapením zjistilo, že se při současném společném nebo odděleném použití sloučenin obecného vzorce I a

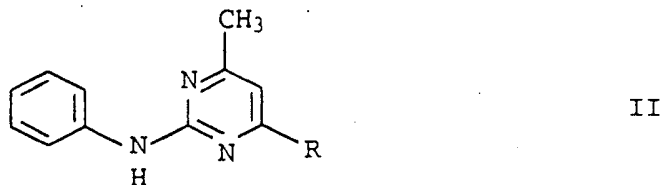
sloučenin obecného vzorce II nebo při následném použití sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II mohou škodlivé houby lépe potírat než odpovídá aditivnímu účinku použití pouze sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je synergická směs amidu oximetherkarboxylové kyseliny obecného vzorce I



kde znamená R atom vodíku nebo halogenu, a derivátu pyrimidinu obecného vzorce II



kde znamená R skupinu methylovou, propin-1-ylovou nebo cyklopropylovou.

Kromě toho se vynález týká způsobu potírání škodlivých hub sloučeninami obecného vzorce I a obecného vzorce II nebo jejich synergickými směsemi a použití sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II k výrobě takových směsí.

Synergické směsi podle vynálezu umožňují používat uvedené známé sloučeniny ve sníženém množství než při jejich jednotlivém použití, přičemž spektrum účinnosti takových synergických směsí je větší než spektrum účinnosti vybraných účinných látek.

Synergické působení směsi obou účinných látek je překvapivé a neočekávatelné.

Sloučeniny obecného vzorce I a obecného vzorce II se mohou používat současně společně nebo odděleně nebo se mohou používat následně, přičemž se škodlivé houby lépe potírají než pouze sloučeninami obecného vzorce I nebo obecného vzorce II.

Symbol R ve sloučenině obecného vzorce I znamená atom vodíku nebo halogenu jako je atom fluoru, chloru, bromu a jodu, zvláště atom vodíku, fluoru a chloru, obzvláště atom vodíku nebo fluoru.

Sloučeniny obecného vzorce I mohou být s ohledem na dvojnou vazbu C=N v uspořádání E nebo Z (ve vztahu ke skupině CO-NHCH₃). Podle toho mohou být použity ve směsi buď jako čisté isomery nebo jako směsi isomerů E/Z. S výhodou se používá isomerní směsi E/Z nebo E-isomeru, přičemž v mnoha případech je obzvláště výhodný E-isomer.

Dvojně vazby C=N oximetherových seskupení v bočním řetězci sloučenin obecného vzorce I se mohou vyskytovat vždy jako čisté isomery E nebo Z nebo jako směsi E/Z. Sloučeniny obecného vzorce I mohou být ve směsích podle vynálezu použity jako isomerní směsi nebo také jako čisté isomery. Vzhledem k jejich použití se dává přednost hlavně sloučeninám obecného vzorce I, ve kterých se obě oximetherová seskupení vyskytují v bočním řetězci v uspořádání E (E/E).

Pyrimidinové deriváty obecného vzorce II jsou vzhledem k zásaditému charakteru seskupení NH schopny vytvářet soli s anorganickými nebo s organickými kyselinami nebo s kovovými ionty.

Příklady anorganických kyselin jsou halogenovodíkové ky-

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

Jako organické kyseliny přicházejí v úvahu kyselina mravenčí, uhličitá a alkanové kyseliny, jako octová, trifluoracetová, trichloroctová a propionová i glykolová, thiokyanová, mléčná, jantarová, citronová, benzoová, skořicová, šťavelová, alkylsulfonové kyseliny (sulfonové kyseliny s alkylovými skupinami s přímým nebo s rozvětveným řetězcem s 1 až 20 atomy uhlíku), arylsulfonové nebo aryldisulfonové kyseliny (aromatické zbytky, jako fenyl a naftyl nesoucí jednu nebo dvě skupiny sulfonových kyselin), alkylfosfonové kyseliny, (fosfonové kyseliny s alkylovými skupinami s přímým nebo s rozvětveným řetězcem s 1 až 20 atomy uhlíku), arylofosfonové nebo aryldisulfonové kyseliny (aromatické zbytky, jako fenyl a naftyl nesoucí jednu nebo dvě skupiny fosfonových kyselin), přičemž alkylové nebo arylové zbytky mohou nést další substituenty, jako jsou například kyselina p-toluensulfonová, salicylová, p-aminosalicylová, 2-fenoxybenzoová a 2-acetoxybenzoová.

Jako kovové ionty přicházejí v úvahu ionty prvků druhé hlavní skupiny, obzvláště vápníku a hořčíku, třetí a čtvrté hlavní skupiny, obzvláště hliníku, cínu a olova, i první až osmé vedlejší skupiny, obzvláště například ionty chromu, manganu, železa, kobaltu, niklu, mědi a zinku. Obzvláště výhodné jsou ionty kovů vedlejší skupiny čtvrté periody. Kovy se přitom mohou vyskytovat v různém, jim příslušejícím mocenství.

Obzvláště se při přípravě směsí nasazují čisté účinné látky obecného vzorce I a obecného vzorce II, ke kterým se přidávají popřípadě další účinné látky proti škodlivým houbám nebo proti jiným škůdcům, jako hmyzu, pavoukům nebo nematodům, nebo také herbicidy, růst ovlivňující účinné látky a hnojiva.

Směsi sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II,

případně současně společné nebo oddělené použití sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II, se vyznačuje vynikajícím působením proti širokému spektru hub pathogenně působících na rostliny, zejména z třídy Ascomycetů a Basidiomycetů. Jsou zčásti systemicky účinné a lze jich proto použít jako fungicidů na list nebo do půdy.

Zvláštní význam mají při potírání řady hub na kulturních plodinách, jako je bavlník, zelenina (okurky, fazole, dýně) ječmen, tráva, oves, káva, kukuřice, ovoce, rýže, žito, soja, vinná réva, pšenice, okrasné rostliny, cukrová řepa a řada semen.

Hodí se obzvláště k potírání následující pathogenních hub: *Erysiphe graminis* (pravá moučnatka) na obilí, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na dýňovitých porostech, *Podosphaera leucotricha* na jablkách, *uncinula netacator* na révě, druhy *Puccinia* na obilí, druhy *Rhizoctonia* na bavlně a trávniku, druhy *Ustilago* na obilí a cukrové třtině, *Venturia inaequalis* (strupovitost) na jablkách, druhy *Helminthosporium* na obilí, *Rynchosporium secalis* na obilí, *Septoria nodorum* na pšenici, *Botrytis cinera* (šedá plíseň) na jahodách a na révě, *Cercospora arachidicola* na podzemnici olejné, *Pseudocercospora herpotrichoides* na pšenici a ječmeni, *Pyricularia oryzae* na rýži, *Phytophthora infestans* na bramborách a rajčatech, *Plasmopra viticola* na révě, druhy *Arternaria* na zelenině a ovoce a druhy *Fusarium* a *Verticillium*.

Kromě toho chrání materiál, (například dřevo) proti například *Paecilomyces variotii*.

Sloučeniny obecného vzorce I a obecného vzorce II se mohou používat současně společně nebo odděleně nebo se mohou používat následně, přičemž sled odděleného nanášení nemá na synergické působení obecně žádný vliv.

Sloučeniny obecného vzorce I a obecného vzorce II se používají zpravidla ve hmotnostním poměru 20:1 až 0,1:2, s výhodou 10:1 až 0,1:1 a především 5:1 až 0,2:1.

Používané množství směsi se řídí žádoucím účinkem a je 0,01 až 3 kg/ha, s výhodou 0,1 až 1,5 kg/ha a především 0,4 až 1,0 kg/ha. Přitom se sloučenina obecného vzorce I používá ve množství 0,01 až 0,5 kg/ha, s výhodou 0,05 až 0,5 kg/ha a především 0,05 až 0,2 kg/ha. Sloučenina obecného vzorce II se používá ve množství 0,1 až 1,0 kg/ha, s výhodou 0,4 až 1,0 kg/ha a především 0,4 až 0,8 kg/ha.

Při ošetření osiva se zpravidla používá směsi ve množství 0,001 až 50 g/kg osiva, s výhodou 0,01 až 10 g/kg a především 0,01 až 8 g/kg.

Pokud se na rostlinách mají potírat patogenní škodlivé houby, používají se sloučeniny obecného vzorce I a sloučeniny obecného vzorce II nebo jejich směsi v podobě postřiků nebo poprášení semen, rostlin nebo půdy před vysetím nebo po vysetí rostlin nebo před vzejitím nebo po vzejití rostlin.

Fungicidní synergické směsi sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II podle vynálezu se připravují v podobě přímo stříkatelných roztoků, prášků nebo suspenzí nebo v podobě vysoce koncentrovaných vodných, olejovitých nebo jiných suspenzí, disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, popraší, posypů nebo granulátů a používají se rozstřikováním, zamlžováním, rozprašováním, posypáním nebo poléváním. Forma použití závisí na žádoucím účinku. V každém případě je žádoucí vytvářet po možnosti jemné a rovnoměrné rozdělení používané směsi.

Prostředky se vyrábějí známými způsoby, například nastavením účinné látky rozpouštědlem a/nebo nosiči, případně za použití emulgátorů a dispergátorů.

Jako povrchově aktivní látky přicházejí v úvahu soli alkalických kovů, kovů alkalických zemin a amoniové soli kyselin ligninsulfonové, naftalensulfonové, fenolsulfonové, dibutyl-naftalensulfonové, jako jsou alkylarylsulfonáty, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, sulfáty mastných alkoholů a mastné kyseliny i jejich soli s alkalickými kovy a s kovy alkalických zemin, soli sulfátovaného glykolesteru mastného alkoholu, kondenzační produkty sulfonovaného naftalenu a jeho derivátů s formaldehydem, kondenzační produkty naftalenu, případně kyseliny naftalensulfonové s fenolem a s formaldehydem, polyoxyethylenoktylfenoether, ethoxylovaný isooktylphenol, oktylphenol, nonylphenol, alkylphenolpolyglykoether, tributylphenylpolyglykoether, alkoholy alkylarylpolyetheru, isotridecylalkohol, kondenzáty ethylenoxidu mastných alkoholů, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylether, ethoxylovaný polyoxypropylen, laurylalkoholpolyglykoetheracetát, sorbitester, ligninsulfitové louhy a methylcelulóza.

Práškové, rozprašovací a posypové prostředky se dají vyrábět mísením nebo společným mletím sloučenin obecného vzorce I a obecného vzorce II nebo jejich směsí s pevným nosičem.

Granuláty, například obalované, impregnační a homogenní granuláty lze vyrábět vázáním účinných látek na pevné nosiče.

Jakožto plnidla popřípadě jakožto pevné nosiče se používají například minerální hlinky, jako silikagel, kyseliny křemičité, křemičité gely, silikáty, mastek, kaolin, attahlínka, vápenec, vápno, křída, bolus, pálená hlínka, plavená hlínka, dolomit, diatomhlínka, síran vápenatý a hořečnatý, oxid hořečnatý, rozemleté plasty, hnojiva, jako například amoniumsulfát, amoniumfosfát, amoniumnitrát, močoviny a rostlinné produkty, jako obilná mouka, moučka ze stromové kůry, dřevná moučka a moučka z ořechových skořápek a jiné pevné nosiče.

Obecně obsahují prostředky hmotnostně 0,1 až 95 %, s vý-

hodou 0,5 až 90 % sloučeniny obecného vzorce I nebo obecného vzorce II nebo směsi sloučeniny obecného vzorce I nebo obecného vzorce II. Účinné látky se používají v čistotě 90 až 100%, s výhodou 95 až 100% (podle NMR spektra nebo podle HPLC).

Sloučeniny obecného vzorce I nebo obecného vzorce II nebo směsi sloučeniny obecného vzorce I nebo obecného vzorce II se používají tak, že se škodlivé houby, škodlivými houbami napadené rostliny, semena nebo půda, plochy, materiály nebo prostory ošetřují fungicidně účinným množstvím směsí nebo sloučeninami obecného vzorce I nebo obecného vzorce II při odděleném nanášení. Ošetření je možné před napadením nebo po napadení škodlivými houbami.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady, dokládající synergické působení proti škodlivým houbám směsí podle vynálezu. Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Účinné látky se připravují odděleně nebo společně jakožto 10% emulze ve směsi 70 % cyklohexanonu, 20 % Nekanilu^R LN (Lutensol^R AP6, smáčedlo s emulgačním a s dispergačním působením na bázi ethoxylovaných alkylfenolů) a 10 % Emulphoru^R EL (Emulan^R EL, emulgátor na bázi ethoxylovaných mastných alkoholů) a zředí se vodou na žádanou koncentraci.

Hodnocení se provádí posouzením napadené plochy listů v procentech. Tyto procentové hodnoty se přepočítávají na stupeň působení. Očekávaný stupeň působení směsí účinných látek se zjišťuje podle vzorce, který odvodil Colby (Weeds 15, str. 20 až 22, 1967) a porovnávají se se zjištěným stupněm působení.

Vzorec Colby

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

kde znamená

E očekávaný způsob působení vyjádřený jako procento se zřetelem na neošetřnou kontrolu za použití směsi účinných látek A a B v koncentracích a a b

x stupeň působení vyjádřený v procentech se zřetelem na neošetřnou kontrolu za použití účinné látky A v koncentraci a

y stupeň působení vyjádřený v procentech se zřetelem na neošetřnou kontrolu za použití účinné látky B v koncentraci b

Stupeň působení (w) se vypočte za použití Abbotova vzorce:

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

kde znamená

alfa napadání houbou ošetřené rostliny v procentech a

beta napadání houbou neošetřené (kontrolní) rostliny v procentech

Při stupni účinnosti 0 je napadení rostlin stejné jako v případě kontrolních neošetřených rostlin. Při stupni účinnosti 100 nevykazují napadené rostliny žádné poškození.

Působení proti *Puccinia recondita* (rez pšenice)

Lístky pšeničných semenáčků (druh "Kanzler") se popráší sporami rzi pšeničné (*Puccinia recondita*). Ošetřené rostliny se inkubují po dobu 24 hodin při teplotě 20 až 22 °C v prostředí s relativní vlhkostí 90 až 95% a následně se ošetří prostředkem účinné látky. Po dalších osmi dnech při teplotě 20 až 22 °C v prostředí s relativní vlhkostí 90 až 95% se zjišťuje míra vývoje houby. Posuzování se provádí vizuálně. Výsledky jsou v následující tabulce.

Aktivita účinných látek při odděleném ošetření"

02.04.98

- 10 -

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

Aktivita synergických směsí podle vynálezu:

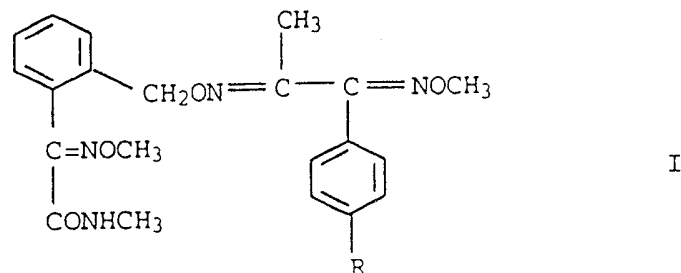
Synergická směs			Stupeň účinnosti	
Účinná látka	ppm	Poměr	zjištěno	vypočteno
I.1 + II.a	5 + 50	1/10	90	79
	2,5 + 25	1/10	79	58
	1,25 + 12,5	1/10	58	27
	2,5 + 12,5	1/5	69	58
I.1 + II.b	25 + 250	1/10	95	89
	12,5 + 125	1/10	92	89
	2,5 + 25	1/10	84	58
	1,25 + 12,5	1/10	48	27
	1,25 + 6,25	1/5	58	27
I.1 +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

Průmyslová využitelnost

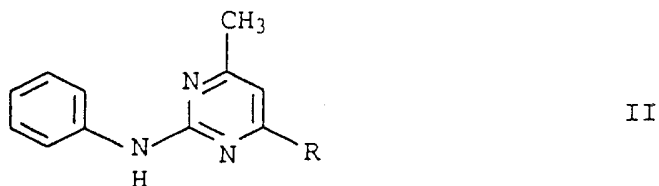
Amid oximetherkarboxylové kyseliny a derivát pyrimidinu popřípadě ve formě synergické směsi jako fungicidy pro zemědělské a průmyslové účely.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fungicidní směs v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje v synergicky účinném množství amid oximetherkarboxylové kyseliny obecného vzorce I



kde znamená R atom vodíku nebo halogenu,
a derivátu pyrimidinu obecného vzorce II



kde znamená R skupinu methylovou, propin-1-ylovou nebo cyklopropylovou.

2. Fungicidní směs podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje sloučeninu obecného vzorce I ve hmotnostním poměru ke sloučenině obecného vzorce II 20:1 až 0,1:2.

3. Způsob potírání škodlivých hub, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se škodlivé houby, jejich životní prostředí, nebo jimi napadené rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory ošetřují sloučeninou obecného vzorce I a sloučeninou obecného vzorce II podle nároku 1.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se sloučenina obecného vzorce I a sloučenina obecného vzorce II nanášejí současně společně nebo odděleně nebo se

nanášejí následně.

5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se škodlivé houby, jejich životní prostředí nebo jimi napadené rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory ošetřují 0,01 až 0,5 kg/ha sloučeniny obecného vzorce I podle nároku 1.

6. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se škodlivé houby, jejich životní prostředí nebo jimi napadené rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostory ošetřují 0,1 až 1,0 kg/ha sloučeniny obecného vzorce II podle nároku 1.

7. Použití sloučeniny obecného vzorce I podle nároku 1 pro výrobu fungicidně účinné synergické směsi podle nároku 1.

8. Použití sloučeniny obecného vzorce II podle nároku 1 pro výrobu fungicidně účinné synergické směsi podle nároku 1.