

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 611

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

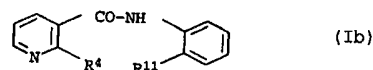
(21) Číslo přihlášky: **2000-2251**
(22) Přihlášeno: **15.12.1998**
(30) Právo přednosti: **18.12.1997 DE 1997/19756382**
(40) Zveřejněno: **14.03.2001**
(Věstník č. 03/2001)
(47) Uděleno: **09.12.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.02.2005**
(Věstník č. 2/2005)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1998/008230**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/031976**

(13) Druh dokumentu: **B6**

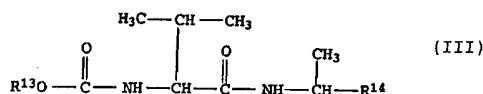
(51) Int. Cl. :⁷
A 01 N 33/16
A 01 N 33/04
A 01 N 33/06

(73) Majitel patentu:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:
Schelberger Klaus, Gönheim, DE
Scherer Maria, Landau, DE
Eicken Karl, Wachenheim, DE
Hampel Manfred, Neustadt, DE
Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE
Lorenz Gisela, Neustadt, DE
Strathmann Siegfried, Limburgerhof, DE



(74) Zástupce:
JUDr. Otakar Švorčík, Hálkova 2, Praha 2, 12000



(54) Název vynálezu:
Fungicidní směs a způsob kontroly škodlivých hub

(57) Anotace:
Fungicidní směs obsahuje jako účinné složky:
a) amidový derivát obecného vzorce Ib, ve kterém
R⁴ je halogen a
R¹¹ je fenyl, který je substituovaný halogenem,
a jednu další složku vybranou z
b) dimethomorfu nebo flumetoveru, nebo
c) valinamidu obecného vzorce III, ve kterém
R¹³ je alkyl se 3 nebo 4 atomy uhlíku a
R¹⁴ je naftyl nebo fenyl, kde fenylový radikál je v poloze 4
substituován atomem halogenu, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku
nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo
d) jedné účinné složky, vybrané ze skupiny zahrnující
benalaxyl, ofurace, metalaxyl, furalaxyl nebo oxydixyl, nebo
e) 1-(2-kyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylmočoviny,
v synergicky účinném množství. Je také popsán způsob
kontroly škodlivých hub.

CZ 294611 B6

Fungicidní směs a způsob kontroly škodlivých hubOblast techniky

5

Vynález se týká synergicky účinných fungicidních směsí pro kontrolu škodlivých hub a také způsobu kontroly škodlivých hub pomocí těchto směsí.

10 Dosavadní stav techniky

Dokument WO 97/08952 popisuje amidové deriváty obecného vzorce I



15

ve kterém

20 A je arylová skupina, nebo aromatická nebo nearomatická 5- nebo 6-členná heterocyklická skupina, která má 1 až 3 heteroatomy, vybrané ze souboru, do kterého patří O, N a S; přičemž arylová skupina nebo heterocyklická skupina může, ale nemusí, nést 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogen, CHF_2 , CF_3 , alkoxykupina, halogenalkoxykupina, alkylthioskupina, alkylsulfynyl a alkylsulfonfyl;

25 R^1 je atom vodíku;

30 R^2 je fenylová nebo cykloalkylová skupina, přičemž každá z nich může, ale nemusí, nést 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány ze souboru, do kterého patří alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxykupina, alkenyloxykupina, alkinyloxykupina, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxykupina, cykloalkenyloxykupina, fenyl a halogen, v nichž alifatické a cykloalifatické radikály mohou být částečně nebo úplně halogenovány a/nebo cykloalifatické radikály mohou být substituovány 1 až 3 alkyly, a kde fenyl může nést 1 až 5 halogenových atomů a/nebo 1 až 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogenalkyl, alkoxykupina, halogenalkoxykupina, alkylthioskupina a halogenalkylthioskupina, a kde amidovaná fenylová skupina může nebo nemusí být kondenzována s nasyceným 5-členným kruhem, který může nebo nemusí být substituován jedním nebo více alkyly a/nebo může mít heteroatom, vybraný ze souboru, do kterého patří O a S,

40 a jako aktivní přísadu fenazachin, který je známý jako akaricid.

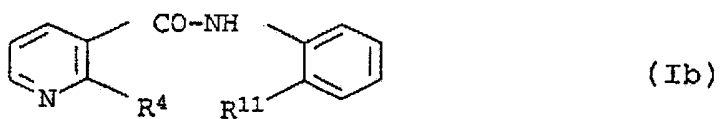
Tyto směsi se popisují jako mimořádně účinné proti Botrytis.

45 Úkolem vynálezu je nalézt další zvláště účinné směsi proti škodlivým houbám, zejména pro určité indikace.

Podstata vynálezu

50 Předmětem tohoto vynálezu je fungicidní směs, jejíž podstata spočívá v tom, že jako účinné složky obsahuje

a) amidový derivát obecného vzorce Ib



ve kterém

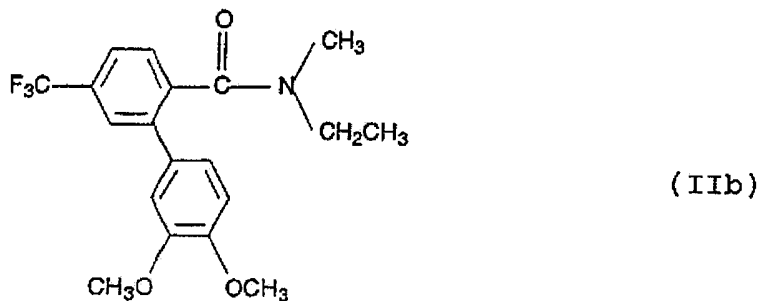
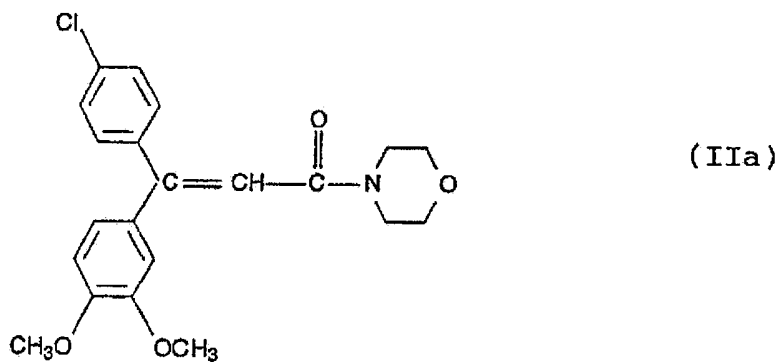
5 R^4 je halogen a

R^{11} je fenyl, který je substituovaný halogenem,

a jednu další složku, vybranou z

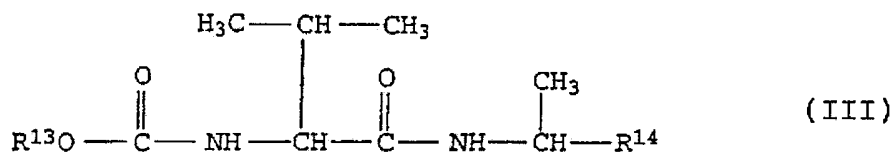
10

b) karboxamidu vzorce IIa nebo IIb



nebo

15 c) valinamidu obecného vzorce III



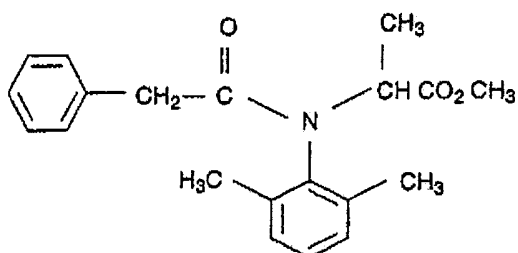
ve kterém

20 R^{13} je alkyl se 3 nebo 4 atomy uhlíku a

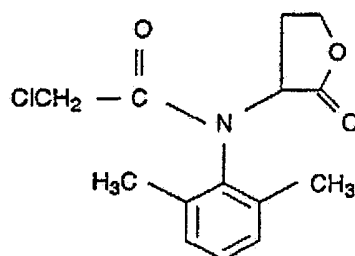
R^{14} je naftyl nebo fenyl, kde fenylový radikál je v poloze 4 substituován atomem halogenu, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

nebo

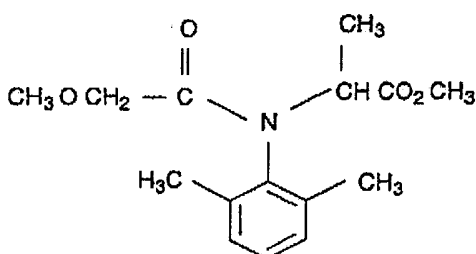
d) jedné účinné složky vzorce IV.1 až IV.5,



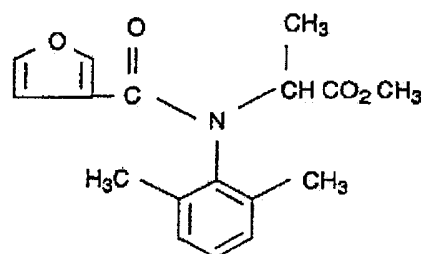
(IV.1)



(IV.2)

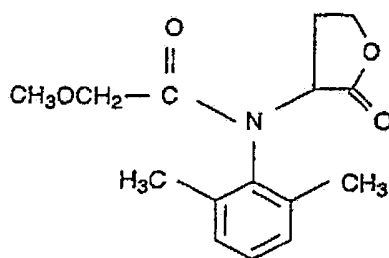


(IV.3)



(IV.4)

5



(IV.5)

nebo

e) 1-(2-kyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylmočoviny vzorce V

10



(V)

v synergicky účinném množství.

15

Předmětem tohoto vynálezu je také fungicidní směs, jejíž podstata spočívá v tom, že je upravena do dvou částí, přičemž jedna část obsahuje amidový derivát obecného vzorce Ib v pevném nebo

kapalném nosiči a druhá část obsahuje jednu sloučeninu vzorce IIIa až V v pevném nebo kapalném nosiči.

5 Předmětem tohoto vynálezu konečně je způsob kontroly škodlivých hub, jehož podstata spočívá v tom, že se při něm působí na houby, jejich prostředí nebo materiály, rostliny, osivo, substrát, zeminu, půdu, plochy nebo prostory, které se mají chránit proti napadení houbou, fungicidní směsí vymezenou výše, přičemž aplikace účinných složek, kterou je amidový derivát obecného vzorce Ib a jedna sloučenina vzorce IIa až V, se může provádět současně, to je buď společně nebo odděleně, nebo postupně.

10

Dále se uvádějí podrobnější údaje, které souvisejí s předmětem tohoto vynálezu.

Směsi podle tohoto vynálezu mají synergický účinek, a proto jsou zejména vhodné pro kontrolu škodlivých hub a obzvláště proti padlí na zelenině a révě vinné.

15

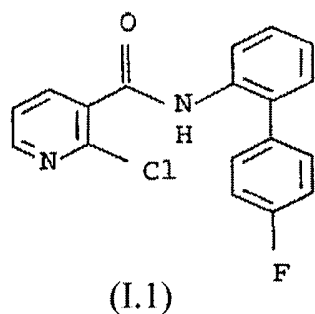
V souvislosti s tímto vynálezem je halogenem fluor, chlor, brom a jod, a zejména fluor, chlor a brom.

20 Termín „alkyl“ zahrnuje lineární nebo větvené alkylové skupiny, které obsahují 1 až 4 atomy uhlíku. Příklady takových skupin jsou methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl a 1,1-dimethylethyl.

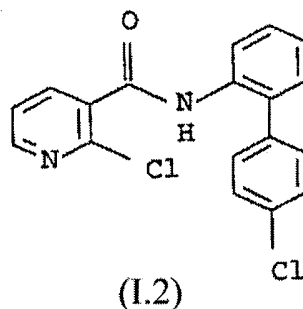
Shora uvedené údaje pro alkyl se dají použít odpovídajícím způsobem pro alkoxy skupinu.

25 Fenylový radikál je substituován v poloze 4 atomem halogenu, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku. Halogenem je zejména chlor, brom a jod.

Zvláště výhodnými sloučeninami, spadajícími pod obecný vzorec Ib, jsou sloučeniny vzorce I.1 nebo I.2



30



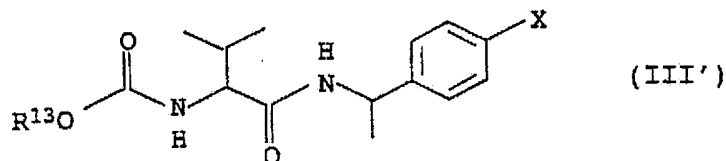
Použitelné amidové deriváty jsou zmíněny v EP-A 0 545 099 a EP 0 589 301, které se tímto odkazem začleňují do popisu.

35 Příprava amidových sloučenin vzorce Ib je známá, například z EP-A 0 545 099 nebo EP 0 589 301, nebo se dají získat podobnými způsoby.

Sloučeniny, zmíněné v souvislosti s tabulkami 1 a 2, jsou známy z US-A 5 240 940 a/nebo ACS Sympos. Ser. 443, str. 538 až 552 (1991).

40 Jsou známy karboxamidy vzorce IIa (generický název: dimethomorph, EP-A 120 321) a vzorce IIb (navržený generický název: flumetover, AGROW No. 243, 22 (1995)), jejich příprava a jejich působení proti škodlivým houbám.

Sloučeniny obecného vzorce III jsou také samy o sobě známe. První výhodnou skupinou valinamidových derivátů jsou sloučeniny vzorce III'



ve kterých

5

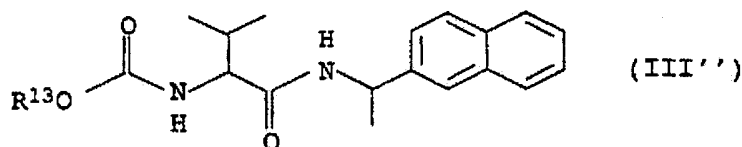
R^{13} má význam definovaný shora a

X je halogen, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupina s 1 až 4 atomy uhlíku.

10

Sloučeniny tohoto typu a jejich příprava jsou popsány například v EP-A 0 610 764 a EP-A 0 398 072, které jsou zahrnuty formou odkazu do popisu.

Další výhodnou skupinou valinamidových derivátů jsou sloučeniny vzorce III''



15

ve kterém R^{13} má význam definovaný shora. Sloučeniny tohoto typu a jejich příprava jsou popsány například v DE-A-43 21 897 a WO-A-96/07638, které jsou zahrnuty formou odkazu do popisu.

Výhodné jsou sloučeniny vzorce III, ve kterých R^{15} je izopropyl, sek.butyl, a terc.butyl.

20

Podobně jsou výhodné sloučeniny vzorce III, ve kterém R^{14} je α -naftyl, β -naftyl a fenyl, přičemž uvedený fenylový radikál je substituovaný v poloze 4 chlorem, bromem, C_1 - C_4 -alkylem nebo C_1 - C_4 -alkoxykupinou.

25

Mimořádně výhodné jsou sloučeniny vzorce III, ve kterém R^{14} je β -naftyl, 4-chlorfenyl, 4-methylfenyl nebo 4-methoxyfenyl.

Příklady výhodných valinamidů, které se dají využít podle vynálezu, jsou uvedeny přehledně v tabulce 2 uvedené níže.

30

Tabulka 2

Sloučenina	R ¹³	R ¹⁴
III.1	izopropyl	β-naftyl
III.2	izopropyl	4-chlorfenyl
III.3	izopropyl	4-methylfenyl
III.4	izopropyl	4-methoxyfenyl
III.5	sek.butyl	β-naftyl
III.6	sek.butyl	4-chlorfenyl
III.7	sek.butyl	4-methylfenyl
III.8	sek.butyl	4-methoxyfenyl
III.9	terc.butyl	β-naftyl
III.10	terc.butyl	4-chlorfenyl
III.11	terc.butyl	4-methylfenyl
III.12	terc.butyl	4-methoxyfenyl

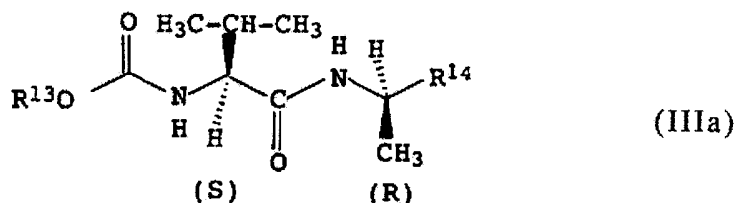
Jako speciálně výhodné lze uvést sloučeniny III.2 a III.9.

5

Ze strukturního vzorce sloučenin III je evidentní, že tyto sloučeniny mají dva asymetrické substituované uhlíkové atomy. Tyto sloučeniny se proto mohou používat jako složky směsí podle vynálezu buď jako směsi různých izomerů nebo jako čisté izomery.

10

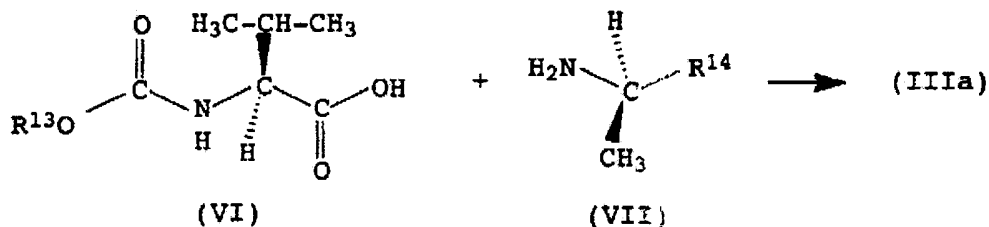
V dalším výhodném provedení se používají sloučeniny vzorce III, kde je aminokyselinová skupina tvořena alkoxykarbonyl-L-valinem (S-konfigurace) a fenylethylaminová skupina nebo naftylethylaminová skupina má R-konfiguraci. Tyto sloučeniny lze charakterizovat vzorcem IIIa, ve kterém R¹³ a R¹⁴ mají stejný význam, jaký je definován pro vzorec IIa nebo IIb.



15

Příprava izomerů vzorce IIIa se uskutečňuje podobně jako je popsáno v předchozí patentové přihlášce DE-A-195 31 814. Obsah této přihlášky je zjednodušenou formou odkazu vložen do popisu. Izomericky čisté sloučeniny vzorce IIIa se dají jako takové připravit známým způsobem z karbamoylkarboxylových kyselin na bázi L-valinu VI. Sloučeniny IIIa se získají například způsoby, popsanými dále, při kterých se uvádí do reakce karbamoylkarboxylová kyselina VI s aminem VII (literární odkazy „Houben-Weyl“ znamenají: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. vydání, Thieme Verlag, Stuttgart):

20



25

Karbamoylkarboxylové kyseliny VI jsou známy nebo se dají připravit známými způsoby, zejména z aminokyselin L-valinu (srovnej „Houben-Weyl“, vol. 15/1, str. 46–305, zejména str. 117–125).

Aminy VII jsou také známe nebo se dají snadno získat (srovnej Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15th edition, Berlin, 1977, str. 610 ff.; „Houben-Weyl“, vol. 15/1, str. 648–665; Indian J. Chem. 10, str. 366 (1972); J. Am. Chem. Soc. 58, str. 1808–1811 (1936)).

- 5 Z racemátů aminů VII se dá R izomer izolovat způsobem, který je o sobě známý, například frakční krystalizací s použitím opticky aktivní kyseliny vinné, nebo výhodně enzymově katalyzovanou esterifikací a následnou hydrolýzou (srovnej například WO–A–95/08636).

- 10 Tento způsob se výhodně provádí nejprve převedením karbamoylkarboxylových kyselin VI na deriváty s aktivovaným karboxylem, zejména na acylkyanidy nebo anhydridy, (srovnej Tetrahedron Letters, vol. 18, str. 1595–1598 (1973), nebo „Houben-Weyl“, vol. 15/1, str. 28–32). Tyto deriváty se pak nechají reagovat s aminy VII za přítomnosti bází.

- 15 Pro přípravu acyl kyanidů s aktivovaným karboxylem se například nechají reagovat karbamoylkarboxylové kyseliny V s diethylkyanofosfonátem, zejména v inertním rozpouštědle, jako je tetrahydrofuran nebo toluen.

- 20 Příprava anhydridů s aktivovaným karboxylem se uskutečňuje převážně reakcí karbamoylkarboxylové kyseliny V s chlorformiáty, jako je izobutylchlorformiát, za přítomnosti bází a, pokud je to žádoucí, inertního rozpouštědla, jako je toluen nebo tetrahydrofuran.

Reakce aminů VII s karbamoylkarboxylovými kyselinami VI s aktivovanou karboxylovou skupinou se výhodně provádí v rozpouštědle, jako je dichlormethan, tetrahydrofuran nebo toluen.

- 25 Aminy VII mohou také sloužit jako báze, přičemž se obvykle získávají ze surového produktu.

- 30 Ve výhodném provedení tohoto kroku způsobu se nechají reagovat karbamoylkarboxylová kyselina VI, amin VII, vhodné činidlo pro získání derivátu karbamoylkarboxylové kyseliny VI s aktivovanou karboxyskupinou a báze v jediné reakční nádobě, pokud je třeba ještě v přítomnosti inertního rozpouštědla, a surový produkt se poté zpracuje způsobem o sobě známým, kterým se izoluje karbamoylkarboxamid IIIa.

- 35 Sloučenina IV.1 je obchodně dostupná pod zkráceným jménem benalaxyl nebo obchodním názvem GalbenTM.

Sloučenina IV.2 je obchodně dostupná pod zkráceným jménem ofurace nebo pod obchodním názvem CeltanTM P ve formě směsi s cymoxanilem a folpetem.

- 40 Sloučenina IV.3 je obchodně dostupná pod zkráceným jménem metalaxyl nebo pod obchodním názvem RidomilTM.

Sloučenina IV.4 je obchodně dostupná pod zkráceným jménem furalaxyl nebo obchodní název FongaridTM.

- 45 Sloučenina IV.5 je obchodně dostupná pod zkráceným jménem oxadixyl a pod obchodním názvem SandofanTM C ve formě směsi se solemi mědi.

Způsoby přípravy sloučenin vzorce IV jsou odborníkům obecně známe a není třeba je zde podrobně zmiňovat.

- 50 Sloučenina V (US–A 3 957 847; zkrácený název: cymoxanil), její příprava a její účinnost proti škodlivým houbám jsou také známe.

Pro objasnění synergické účinnosti stačí dokonce malé množství amidové sloučeniny vzorce I. Amidová sloučenina se výhodně používá v kombinaci s účinnou látkou vzorce IIa nebo IIb nebo sloučenin vzorce III až V v hmotnostním poměru 20:1 až 1:20, zejména 10:1 až 1:10.

- 5 Pokud se připravují směsi, je výhodné použít čisté účinné složky I a IIa nebo IIb nebo III až V, ke kterým se mohou přidávat další účinné látky proti škodlivým houbám nebo jiných škůdcům.

- 10 Při přípravě směsí je výhodné použít čisté aktivní přísady I a IIa nebo IIb, ke kterým se mohou přimíchat další aktivní ingredience proti škodlivým houbám nebo jiným škůdcům, jako je hmyz pavoukovci nebo hlístice nebo jiné herbicidní nebo růst rostlin regulující účinné přísady nebo hnojiva.

- 15 Směsi sloučenin I a IIa, nebo IIb nebo III až V nebo sloučenin I a IIa nebo IIb nebo III až V, pokud jsou používány současně, společně nebo odděleně, vykazují výraznou účinnost proti širokému rozsahu fytopatogenních hub, zejména hub tříd Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes a Deuteromycetes.

Některé z nich působí systemicky a mohou se proto používat jako foliární a půdní fungicidy.

- 20 Jsou speciálně významné pro kontrolu velkého počtu hub u řady užitkových rostlin, jako je bavlna, různé druhy zeleniny (např. okurky, fazole, rajčata, brambory a tykvovité rostliny), ječmen, tráva, oves, banány, káva, kukuřice, druhy ovoce, rýže, žito, sója, vinná réva, pšenice, ozdobné rostliny, cukrová třtina a různé druhy zrna.

- 25 Jsou zejména vhodné pro kontrolu následujících fytopatogenních hub: Erysiphe graminis (padlí) na obilí, Erysiphe cichoracearum a Sphaerotheca fuliginea na tykvovitých, Podosphaera leucotricha na jabloních, Uncinula necator na vinné révě, druhy Puccinia na obilí, Rhizoctonia species na bavlně, rýži a na trávníku, Ustilago species na obilovinách a na cukrové třtině, Venturia inaequalis (strupovitost jablek) na jabloních, Helminthosporium species na obilí, 30 Septoria nodorum na pšenici, Botrytis cinerea (plíseň šedá) na jahodách, zelenině, okrasných květinách a vinné 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 vinné révě, Pseudoperonospora species na chmelu a okurkách, Alternaria species na zelenině a ovoci, Mycosphaerella species na banánech 35 a Fusarium a Verticillium species.

Směsi podle vynálezu se mohou zejména výhodně používat pro kontrolu houbového padlí na zelenině a vinné révě.

- 40 Sloučeniny I a IIa nebo IIb nebo III až V se dají aplikovat současně, a to společně nebo odděleně, nebo po sobě v určitém pořadí, přičemž oddělená aplikace obecně nemá žádný vliv na výsledek kontrolních měření.

- 45 V závislosti na druhu požadovaného efektu jsou aplikační množství směsi podle vynálezu, zejména na zemědělských plochách, od 0,01 až do 8 kg/ha, výhodně 0,1 až 5 kg/ha, zejména 0,5 až 3,0 kg/ha.

- Aplikační množství sloučenin I jsou od 0,01 do 2,5 kg/ha, výhodně 0,05 až 2,5 kg/ha, zejména 0,1 až 1,0 kg/ha.

- 50 V souladu s tím, v případě sloučenin IIa nebo IIb nebo III až V, jsou aplikační množství od 0,001 do 10 kg/ha, výhodně 0,05 až 5 kg/ha, zejména 0,05 až 2,0 kg/ha.

- 55 Pro ošetřování osiva jsou aplikační dávky směsi obecně 0,001 až 250 g/kg osiva, výhodně 0,01 až 100 g/kg, zejména 0,01 až 50 g/kg.

5 Jestliže jsou fytopatogenní škodlivé houby potírány odděleně nebo společně aplikací sloučenin I a IIa nebo IIb nebo III až V nebo směsi sloučenin I a IIa nebo IIb nebo III až V, působí se postřikem nebo poprašem osiva, rostlin nebo půdy před nebo po setí, nebo před nebo po vyklíčení.

10 Fungicidní synergické směsi podle vynálezu nebo sloučeniny vzorců I a IIa nebo IIb nebo III až V, se mohou formulovat například do forem upravených k postřiku, do roztoků, prášků a suspenzí nebo ve formě vysoce koncentrovaných vodných, olejových nebo jiných suspenzí, disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, prášků, materiálů pro rozsévání nebo granulí, a aplikovat postřikem, atomizací, poprašováním, rozséváním nebo zavlažováním. Použitá forma závisí na zamýšleném účelu; v každém případě by měla zajistit jemnou a co nejvíce rovnoměrnou distribuci směsi podle vynálezu.

15 Formulace se připravují známým způsobem, např. ředěním účinné látky v rozpouštědlech a/nebo nosičích, pokud možno s použitím emulgátorů a dispergačních činidel, čímž se umožní také použití dalších organických rozpouštědel jako pomocných rozpouštědel, pokud se používá voda jako ředidlo. Vhodná pomocná rozpouštědla k tomuto účelu jsou v podstatě: aromatická rozpouštědla (např. xylén), chlorovaná aromatická rozpouštědla (např. chlorbenzeny), parafíny
20 (např. frakce minerálních olejů), alkoholy (např. methanol, butanol), ketony (např. cyklohexanon), aminy (např. ethanolamin, dimethylformamid) a voda; nosiče, jako jsou přírodní minerály a horniny (např. kaolín, jíla, mastek, křída) a syntetické minerály a horniny (např. jemný oxid křemičitý, silikáty); emulgátory, jako jsou neiontové a aniontové emulgátory (např. ethery mastných polyoxyethylen alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergační činidla, jako je
25 lignosulfitový odpadní roztok a methylcelulóza.

Vhodnými surfaktanty jsou soli alkalických kovů, soli kovů alkalických zemin a amonné soli aromatických sulfonových kyselin, např. ligno-, fenol-, naftalen- a dibutyl-naftalen- sulfonová kyselina, a mastných kyselin, alkyl- a alkylaryl-sulfonáty, alkyl, lauryl ether a sírany mastných
30 alkoholů a soli sulfatovaných hexa-, hepta- a oktadekanolů nebo ethery mastných alkoholů a glykolů, kondenzáty sulfonovaného naftalenu a jejich deriváty s formaldehydem, kondenzáty naftalenu nebo naftalensulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylen oktyl-fenol ether, ethoxylovaný izooktyl-, oktyl nebo nonylfenol, alkylfenol polyglykol ethery, tributylfenyl, polyglykol ethery, alkylaryl polyether alkoholy, izotridecylalkohol, kondenzáty
35 alkohol/ethylen oxid, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylen alkyl ethery nebo polyoxypropylen, laurylalkohol polyglykol ether acetát, estery sorbitolu, lignosulfitové odpadní roztoky nebo methylcelulóza.

40 Prášky, materiály pro rozsévání a popraše se dají připravit smísením nebo společným mletím sloučeniny I nebo IIa nebo IIb nebo III až V, nebo směsi sloučenin I a IIa nebo IIb nebo III až V, s pevným nosičem.

45 Granule (například potažené granule, impregnované granule nebo homogenní granule) se obvykle připravují napojením aktivní složky nebo účinné přísady na pevný nosič.

Plniva nebo pevné nosiče jsou například minerální zeminy, jako je silikagel, oxid křemičitý (silika), silikagely, silikáty, mastek, kaolín, vápenec, vápno, křída, zemité jíla, spraš, jíla, dolomit, diatomická zemina, síran vápenatý, síran hořečnatý, oxid hořečnatý, syntetické mleté materiály a hnojiva, jako je síran amonný, fosforečnan amonný, dusičnan amonný, močoviny a produkty
50 rostlinného původu, jako je mouka, moučka z kůry stromů, dřevěná moučka a moučka z ořechových skořápek, celulózové prášky nebo další pevné nosiče.

Formulace obsahují obecně 0,1 až 95 % hmotnostních, výhodně 0,5 až 90 % hmotnostních, jedné ze sloučenin I nebo IIa nebo IIb nebo III až V nebo směs sloučenin I a IIa nebo IIb nebo III až V.

Účinné přísady se používají v čistotě 90 % až 100 %, výhodně 95 % až 100 % (podle NMR nebo HPLC spektra).

- 5 Sloučeniny I a IIa nebo IIb nebo III až V, směsi, nebo odpovídající formulace, se aplikují ošetření škodlivých hub, jejich životního prostředí, nebo rostlin, semen, půdy, ploch, materiálů nebo prostorů, kde se mají skladovat, dokud tam ještě nejsou, fungicidně účinným množstvím směsi nebo odděleně sloučenin I a IIa nebo IIb nebo III až V.

10 Aplikace se dá provést před nebo po napadení škodlivou houbou.

Příklady přípravků, obsahujících účinné přísady jsou:

- I. Roztok 90 hmotnostních dílů účinné přísady a 10 hmotnostních dílů N-methylpyrrolidonu; tento roztok je vhodný pro použití ve formě mikrokapiček.
- 15 II. Směs 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 80 hmotnostních dílů xylenu, 10 hmotnostních dílů aduktu 8 až 10 molů ethylenoxidu a 1 molu kyseliny olejové, N-monoethanolamidu, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonátu, 5 hmotnostních dílů aduktu 40 mol ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje,
- 20 disperze se získá rozptýlením roztoku ve vodě.
- III. Vodná disperze 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů izobutanolu, 20 hmotnostních dílů aduktu 40 mol ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje.
- 25 IV. Vodná disperze: 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje s teplotou varu 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů aduktu 40 mol ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje.
- 30 V. Směs, mletá v kladivovém mlýnu: 80 hmotnostních dílů účinné přísady, 3 hmotnostní díly sodné soli diizobutyl-naftalen-1-sulfonátu, 10 hmotnostních dílů sodné soli lignosulfonové kyseliny ze sulfitových odpadních roztoků a 7 hmotnostních dílů práškového silikagelu. Postřiková směs se získá jemným rozptýlením směsi ve vodě.
- 35 VI. Dobře promísená směs 3 hmotnostních dílů účinné přísady a 97 hmotnostních dílů jemně rozemletého kaolinu; tento prášek obsahuje 3 % hmotnostní aktivní složky.
- 40 VII. Dobře promísená směs 30 hmotnostních dílů účinné přísady, 92 hmotnostních dílů práškového silikagelu a 8 hmotnostních dílů parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu; tato formulace má dobrou soudržnost s účinnou látkou.
- 45 VIII. Stabilní vodná disperze 40 hmotnostních dílů účinné přísady, 10 hmotnostních dílů sodné soli a kondenzát fenolsulfonové kyseliny/močovina/formaldehyd, 2 hmotnostní díly silikagelu a 48 hmotnostních dílů vody; takovéto disperze mohou být dále ředěny.
- 50 IX. Stabilní olejová disperze 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 2 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonátu, 8 hmotnostních dílů etheru mastného alkoholu a polyglykolu, 20 hmotnostních dílů sodné soli kondenzátu fenolsulfonové kyseliny/močovina/formaldehyd a 88 hmotnostních dílů parafinového minerálního oleje.

Příklad použití

Synergická aktivita směsi podle vynálezu se dá demonstrovat následujícími experimenty:

- 5 Aktivní složky, odděleně nebo společně, se uvedou do formulace, kterou pak tvoří 10% emulze ve směsi 63 % hmotnostních cyklohexanonu a 27 % hmotnostních emulgátoru a rozpustí se ve vodě na požadovanou koncentraci. Zhodnocení se provádí změřením napadených ploch listů v procentech. Tato procenta se převedou na účinnosti. Účinnost (W) se přitom počítá následovně s použitím Abbotova vzorce:

10

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

kde:

- 15 α je procento napadení ošetřených rostlin a

β je procento napadení neošetřených (kontrolních) rostlin.

- 20 Účinnost 0 znamená, že stupeň napadení ošetřených rostlin odpovídá stupni napadení neošetřených kontrolních rostlin; účinnost 100 znamená, že ošetřené rostliny nebyly napadeny.

Očekávané účinky směsi aktivních složek byly stanoveny pomocí Colbyho vzorce [R. S. Colby, Weeds 15, 20–22 (1967)] a porovnány s pozorovanými účinky.

- 25 Colbyho vzorec:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

kde:

- 30 E je očekávaná účinnost, vyjádřená v % neošetřené kontroly, při použití směsi aktivních složek A a B v koncentracích a a b,

x je účinnost, vyjádřená v % neošetřené kontroly, při použití aktivní složky A v koncentraci a,

y je účinnost, vyjádřená v % neošetřené kontroly, při použití aktivní složky B v koncentraci b.

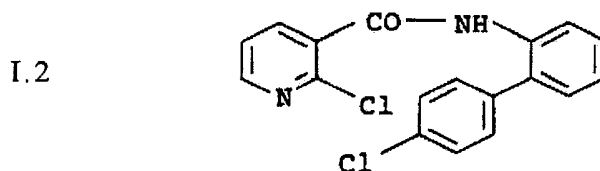
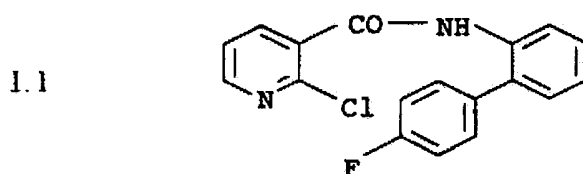
35

Účinnost proti padlí na pšenici

- 40 Listy hrnkovaných mladých rostlin pšenice odrůdy „Fruhgold“ byly postříkány z trubice vodnou formulací aktivní přísady, připravenou ze zásobního roztoku, obsahujícího 10 % hmotn. aktivní složky, 63 % hmotn. cyklohexanonu a 27 % hmotn. emulgátoru. 24 hodin po nastříkání byl povlak suchý a listy byly poprášeny sporami padlí (*Erysiphe graminis* varieta „specialis tritici“). Testované rostliny byly poté ponechány ve skleníku při 20 až 24 °C a relativní vlhkosti 60 až 90 %. Po 7 dnech byl vizuálně zjištěn rozsah rozvoje napadení padlím v % napadení celkové plochy listů.

45

Použité sloučeniny vzorce I byly následující:



Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2 níže.

5

Tabulka 1

Experiment	Účinná složka	Koncentrace účinné složky v postřikové kapalině v 10^{-6} kg/kg	Účinnost v % neošetřené kontroly
1C	Kontrola (neošetřená)	0 (100% infekce)	0
2C	Sloučenina I.1	3.1	0
3C	Sloučenina I.2	3.1	0
4C	Sloučenina IV.3	3.1	0

10

Tabulka 2

Experiment	Směsi podle vynálezu (obsah v 10^{-6} kg/kg)	Pozorovaná účinnost	Vypočtená účinnost *)
5	3.1 10^{-6} kg/kg I.1 + 3.1 10^{-6} kg/kg IV.3	20	0
6	3.1 10^{-6} kg/kg I.2 + 3.1 10^{-6} kg/kg IV.3	30	0

*) počítáno podle Colbyho vzorce

15

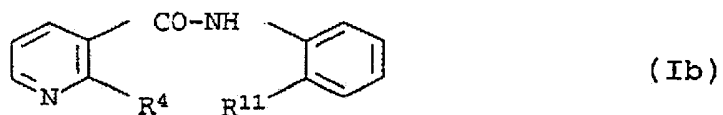
Výsledky testů ukazují, že pozorovaná účinnost je vyšší než účinnost, která byla předem odhadnuta výpočtem pomocí Colbyho vzorce.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Fungicidní směs, vyznačující se tím, že jako účinné složky obsahuje

a) amidový derivát obecného vzorce Ib



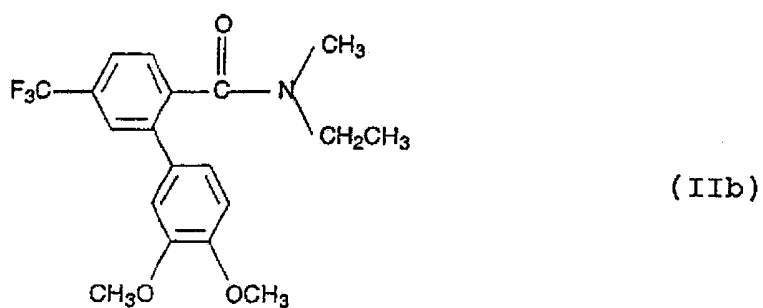
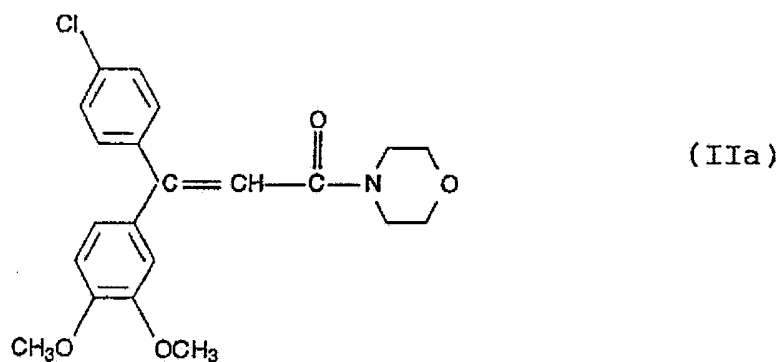
10 ve kterém

R^4 je halogen a

R^{11} je fenyl, který je substituovaný halogenem,

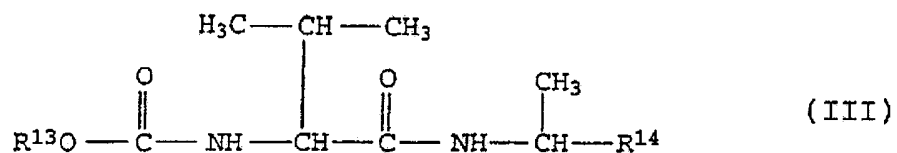
15 a jednu další složku, vybranou z

b) karboxamidu vzorce IIa nebo IIb



20 nebo

c) valinamidu obecného vzorce III



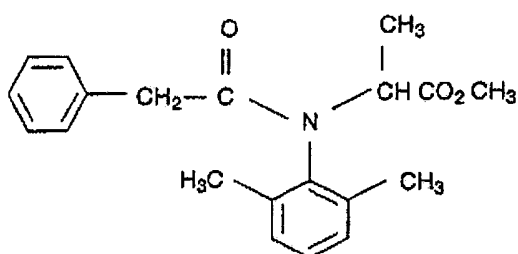
ve kterém

R^{13} je alkyl se 3 nebo 4 atomy uhlíku a

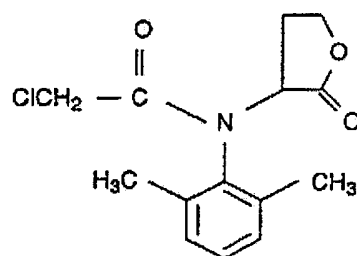
R^{14} je naftyl nebo fenylyl, kde fenylový radikál je v poloze 4 substituován atomem halogenu, alkylem s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

nebo

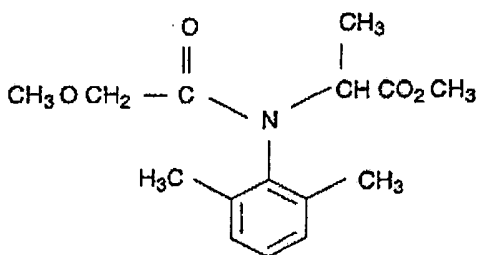
d) jedné účinné složky vzorce IV.1 až IV.5,



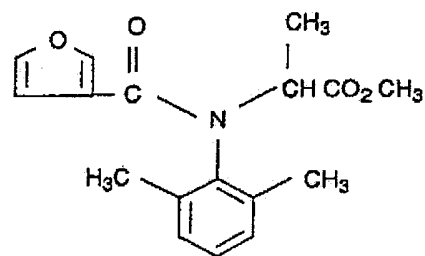
(IV.1)



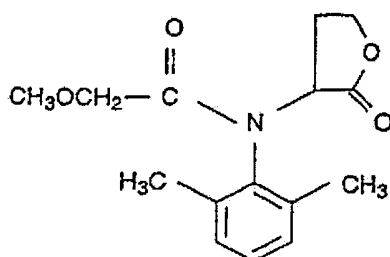
(IV.2)



(IV.3)



(IV.4)



(IV.5)

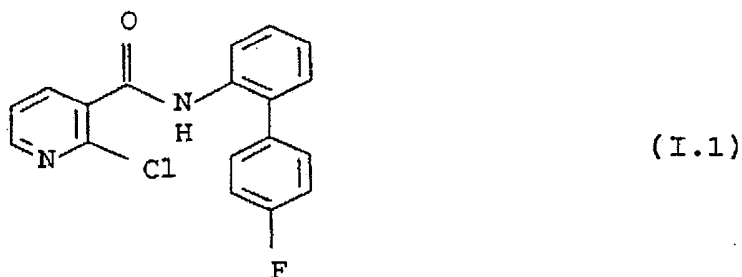
nebo

e) 1-(2-kyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylmočoviny vzorce V

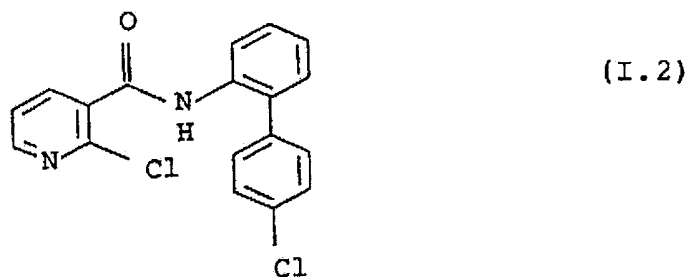


v synergicky účinném množství.

10 **2.** Fungicidní směs podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsahuje jako amidový derivát sloučeninu vzorce I.1



nebo sloučeninu vzorce I.2



15 **3.** Fungicidní směs podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že je upravena do dvou částí, přičemž jedna část obsahuje amidový derivát obecného vzorce Ib v pevném nebo kapalném nosiči a druhá část obsahuje jednu sloučeninu vzorce IIa až V v pevném nebo kapalném nosiči.

20 **4.** Způsob kontroly škodlivých hub, **vyznačující se tím**, že se při něm působí na houby, jejich prostředí nebo materiály, rostliny, osivo, substrát, zeminu, půdu, plochy nebo prostory, které se mají chránit proti napadení houbou, fungicidní směsí podle nároků 1 až 3, přičemž aplikace účinných složek, kterou je amidový derivát obecného vzorce Ib a jedna sloučenina vzorce IIa až V se provádí současně, to je buď společně nebo odděleně, nebo postupně.

25

30

Konec dokumentu