

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

210 660 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 92 02389
(22) A bejelentés napja: 1992. 07. 21.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 41 24 255 1991. 07. 22. DE

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 37/50
A 01 N 43/40
A 01 N 43/84

(40) A közzététel napja: 1993. 03. 01.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 06. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Sauter, Hubert, Mannheim (DE)
dr. Saur, Reinhold, Böhl-Iggelheim (DE)
dr. Lorenz, Gisela, Neustadt (DE)
dr. Ammermann, Eberhard, Heppenheim (DE)
Schelberger, Klaus, Gönheim (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képvisező:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Szinergetikus hatású fungicidkészítmény és alkalmazása

(57) KIVONAT

A találmány szerinti fungicidkészítmény az α -(metoxi-imino)- α -[2-(2-metil-fenoxi-metil)-fenil]-ecetsav-metil-észter és a 4-[2-metil-3-(4-terc-butil-fenil)-propil]-2,6-dimetil-morfolin (fenpropimorf) vagy a tride-

morf hatóanyag vagy a fenpropidin hatóanyag 10:1-1:10 tömegarányú keveréke.

A találmány tárgyát képezi továbbá az eljárás gombák i33rtására egy fenti keverékkel.

A találmány tárgyát szinergetikus fungicid hatású fungicid keverékek képezik, és eljárás gombák irtására ezekkel a keverékekkel.

Az EP 253 213. számú európai szabadalmi leírásból ismeretes az (A) képletű α -(metoxi-imino)- α -[2-(2-metil-fenoxi-metil)-fenil]-ecetsav-metil-észter mint fungicid használata. A DE 2 656 747. számú német szabadalmi leírásból ismeretes továbbá a (B) képletű 4-[2-metil-3-(4-terc-butil-fenil)-propil]-2,6-dimetil-morfolinak vagy a tridemorf hatóanyagának vagy a fenpropidin hatóanyagának vagy ezek sóinak mint fungicideknek az alkalmazása.

Azt találtuk, hogy egy keverék, amely

- a) α -(metoxi-imino)- α -[2-(2-metil-fenoxi-metil)-fenil]-ecetsav-metil-észterből és
- b) 4-[2-metil-3-(4-terc-butil-fenil)-propil]-2,6-dimetil-morfolinból (fenpropimorf) vagy a tridemorf hatóanyagból vagy a fenpropidin hatóanyagból áll, szinergetikus fungicid hatással rendelkezik. Az a) és b) vegyületek keverési arányát (tömegarány) úgy választjuk meg, hogy szinergetikus fungicid hatás lépjen fel, így az a) vegyi és a b) vegyület aránya 10:1-1:10, például 5:1-1:5, elsősorban 3:1-1:3, előnyösen 2:1-1:2. A keverék szinergetikus hatása abban mutatkozik meg, hogy az a) + b) keverék fungicid hatása nagyobb mint az a) és b) vegyületek fungicid hatásainak az összege.

Az a) komponens a $C=N$ kettős kötés miatt két sztereoizomer formában létezhet. Előnyös az (E)-izomer.

A találmány tárgyához tartoznak azok a keverékek, amelyek az a) vegyület tiszta izomerjeit, elsősorban az (E)-izomerjét tartalmazzák, valamint olyan keverékek, amelyek az izomerek keverékeit tartalmazzák.

A fenpropimorf komponens két sztereoizomer formában (morfolingyűrű) létezhet, ezek közül a cisz-izomer előnyösebb.

A találmány tárgyát képezik az olyan keverékek is, amelyek a fenpropimorf tiszta izomerjeit, elsősorban a cisz-izomerjét, és az olyan keverékek, amelyek az izomerek keverékeit tartalmazzák.

Előnyösek azok a keverékek, amelyek az a) komponens túlnyomórészt az (E)-izomer formájában tartalmazzák és egyidejűleg a b) komponens túlnyomórészt mint cisz-izomert.

A b) hatóanyag a fenpropimorf sói alakjában is létezhet. Az ilyen keverékek ugyancsak a találmány körébe tartoznak.

A sókat úgy állítjuk elő, hogy a vegyületet savakkal reagáltatjuk. Erre a célra használható savak például a hidrogén-halogénsavak, így a hidrogén-fluorid, hidrogén-klorid, hidrogén-bromid, hidrogén-jodid, továbbá a kénsav, foszforsav, salétromsav vagy a szerves savak, így az ecetsav, trifluor-ecetsav, triklór-ecetsav, propionsav, glikolsav, tejsav, borostyánkősav, citromsav, benzoészav, fahéjsav, oxálsav, hangyasav, benzolszulfonsav, p-toluolszulfonsav, metánszulfonsav, szalicilsav, p-amino-szalicilsav vagy 1,2-naftalin-diszulfonsav.

A gyakorlatban előnyösen a tiszta a) és b) hatóanyagokat használjuk, amelyekhez további hatóanya-

gokat, így rovarirtókat, atkarirtókat, nematódarítókat, gyomirtókat, más fungicideket, növekedésszabályozókat és/vagy műtrágyákat adhatunk.

A találmány szerinti fungicid keverékek használhatóak például közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, nagy %-tartalmú vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozószerke, szórószerke vagy granulátumok formájában, permetezéssel, ködképzéssel, porozással, kiszórással vagy kiöntéssel. A felhasználási formák a felhasználás céljaihoz igazodnak, de minden esetben biztosítaniuk kell a találmány szerinti hatóanyagok lehető legfinomabb eloszlását.

A növényeket általában a keverékekkel bepermetezzük vagy beporozzuk vagy a növények magjait a keverékekkel kezeljük.

A készítményeket ismert módon állítjuk elő, például úgy, hogy a keveréket oldószerekkel és/vagy hordozóanyagokkal hígítjuk, kívánt esetben emulgeáló- és diszpergálószerek alkalmazásával, emellett ha a hígítószervíz, akkor segédoldószerekként alkalmazhatunk más, szerves oldószereket. Segédanyagokként lényegileg a következők vehetők számításba: oldószerek, így aromások, például a xilol; klórozott aromások, például a klórbenzol; paraffinok, például kőolajfrakciók; alkoholok, például metanol, butanol; ketonok, például ciklohexanon, aminok, például etanol-amin, dimetil-formamid; és víz; hordozóanyagok, így a természetes közetlisztek, például a kaolin, timföldek, talkum, kréta; és szintetikus közetlisztek, például nagydiszperzitású kovasavak, szilikátok; emulgeálószerek, így nem-ionos és anionos emulgeátorok, például polioxietilén-zsíralkohol-éterek, alkilszulfonátok és aril-szulfonátok és diszpergálószerek, így lignin-szulfitszennylúgok és metil-cellulóz.

Felületaktív anyagokként számításba vehetők az aromás szulfonsavak, például lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalinszulfonsavak, valamint a zsírsavak, alkil- és aril-szulfonátok, alkil-, lauriléter- és zsíralkoholszulfátok alkáli-, földalkáli- vagy ammóniumsói, valamint a szulfatált hexa-, hepta- és oktadekanolok és zsíralkohol-glikoléterek sói, szulfonált naftalinnak és származékainak formaldehiddel képezett kondenzációs termékei, naftalin, illetve naftalinszulfonsavak kondenzációs termékei fenollal és formaldehiddel, polioxietilén-oktil-fenoléter, etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol, alkil-fenol- és tributil-fenol-poliglikoléterek, alkil-aril-poliéter-alkoholok, izotridecalkohol, zsíralkohol-etilénoxid kondenzátumok, etoxilezett ricinusolaj, polioxietilén-alkiléter vagy polioxipropilén, laurilalkohol-poliglikol-éter-acetát, sorbit-észter, lignin-szulfit-szennylúgok vagy metil-cellulóz.

A porkészítményeket, szóró és porozószerkeket úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot egy szilárd hordozóanyaggal együtt megőröljük.

A granulátumokat, például a bevonattal ellátott, impregnált és homogén granulátumokat úgy állítjuk elő, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóanyagon megköttjük. Szilárd hordozóanyagok az ásványi földek, így kovasav-gél, kovasavak, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bólusz, lösz, agyag, dolomit, diatómaföld, kalcium

és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrlött műanyagok, műtrágyák, így ammónium-szulfát, ammónium-foszfát, ammónium-nitrát, karbamidok és növényi termékek, így gabonaliszt, fahéj-, fa- és dióhéjliszt, cellulózpor vagy más szilárd hordozóanyagok.

A keverékek kitűnő hatásúak a növényekre kórokozó gombák széles spektruma, elsősorban az Ascomycetes és Basidiomycetes osztályba tartozó gombák ellen. A keverékek részben szisztémásan hatnak, és mint levél- és talajfungicidek használhatók.

A keverékeknek különleges jelentősége van számos gomba irtásában különféle kultúrnövényeken, mint a búza, rozs, árpa, zab, rizs, kukorica, fű, gyapot, szója, kávé, cukornád, szőlő, gyümölcs- és dísznövények és főzeléknövények, így az uborka, bab és a kobakosok, valamint ezeknek a növényeknek a magjain.

A vegyületeket úgy használjuk, hogy a gombákat vagy a gombafertőzéstől megóvni kívánt magokat, növényeket, anyagokat vagy a talajt a keverékeknek gombaritáshoz hatásos mennyiségével kezeljük.

A keverékeket az anyagok, növények vagy magok gombafertőzése előtt vagy után alkalmazzuk.

A keverékek speciálisan a következő növényi betegségek ellen használhatók:

Erysiphe graminis (gabonalisztharmat) gabonafélékben,

Erysiphe cichoracearum és Sphaerotheca fuliginea kobakosokban,

Podosphaera leucotricha almában,

Uncinula nevcator szőlőn,

Puccinia sp. gabonaféléken,

Rhizoctonia sp. gyapoton és pázsitfűveken,

Ustilago sp. gabonaféléken és cukornádon,

Venturia inaequalis (varasodás) almán,

Helminthosporium sp. gabonaféléken,

Septoria nodorum búzában,

Rhynchosporium gabonában,

Botrytis cinerea (szürkepenész) szamócán, szőlőn,

Cercospora arachidicola földimogyorón,

Pseudocercospora herpotrichoides búzában, árpában,

Pyricularia oryzae rizsen,

Phytophthora infestans burgonyán és paradicsomon,

Fusarium és Verticillium sp. különböző növényeken,

Plasmopara viticola szőlőn,

Alternaria sp. zöldség- és gyümölcsféléken.

Az új vegyületek felhasználhatók az anyagvédelemben (favédelemben) és például a Paecilomyces variotii ellen.

A fungicidkészítmények általában 0,1–95, előnyösen 0,5–90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti keverékek felhasználási mennyiségei az elérni kívánt hatástól függően 0,01–3 kg hatóanyag/ha.

A vetőmagkezelésnél a hatóanyagkeverékek felhasználási mennyisége általában 0,001–50 g, előnyösen 0,01–10 g hatóanyag 1 kg vetőmagra.

1. példa

Eradikatív hatás búzalisztharmat ellen

Egy kísérletben búzanövényeket („Kanzler” fajta),

miután 3 levelet hoztak, búzalisztharmattal (Erysiphe graminis var. tritici) kezeltünk, amely a molekulában triazolcsoportot tartalmazó fungicidekre nem volt érzékeny, és egy másik kísérletben olyan búzalisztharmattal

5 kezeltünk, amely a molekulában triazolcsoportot tartalmazó fungicidekre érzékeny volt, és a gombafertőzésnek a levélfelület 5%-án történő kifejlődése után a vizes hatóanyagkészítmények megadott koncentrációival kezeltük a növényt. A vízmennyiség 400 liter/ha volt. A növényeket 20 napig 18–22 °C-on üvegházban neveltük. Ezután kiértékeljük a fertőzött levélfelület %-os értékét. Ezeket az értékeket átszámítottuk hatásfokra. A kezeletlen kontrollok hatásfokát zérónak vettük, azt a hatásfokot pedig amikor a levélfelület 0%-án volt gombafertőzés, 100-nak. A hatóanyagkeverékek várható hatásfokát a Colby képlettel [Colby, S. R.: „Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations”, Weeds, 15, 20–22 (1967)] számítottuk ki, és ezt az értéket összehasonlítottuk a megfigyelt hatásfokkal.

20 A fungicid hatásra kapott értékek ingadoznak az egyes kísérletekben, mivel a növények az egyes kísérletekben különböző erősségű fertőzést mutatnak, és ezáltal a fungicid hatás számértékei különböznek egymástól. Ezért csak az ugyanabban a kísérletben kapott eredmények hasonlíthatók össze.

Colby képlet: $E = x + y - \frac{x \cdot y}{100}$, amelyben

30 E = a várható hatásfok, a kezeletlen kontrollok százalékában kifejezve, az (A) és (B) képletű hatóanyagokat m és n koncentrációban alkalmazva;

x = a hatásfok, a kezeletlen kontrollok százalékában kifejezve, az (A) képletű hatóanyagot m koncentrációban alkalmazva;

35 y = a hatásfok, a kezeletlen kontrollok százalékában kifejezve, a (B) képletű hatóanyagot n koncentrációban alkalmazva.

A kísérletekhez használt hatóanyagok a következők voltak:

I. α -(metoxi-imino)- α -[2-(2-metil-feniloxi-metil)-fenil]-ecetsav-metil-észter

II. 4-[3-(4-terc-Butil-fenil)-2-metil-propil]-cisz-2,6-dimetil-morfolin (Fenpropimorf)

45 III. N-[3-(4-terc-Butil-fenil)-2-metil-propil]-piperidin (Fenpropidin)

IV. N-Tridecil-2,6-dimetil-morfolin (Tridemorf).

1. kísérlet

Erysiphe graminis-teszt (búza) eradikatív

Erysiphe graminis triazolrezisztens

Hatóanyag	Hatóanyagkonc. a permetlében, t%	Hatásfok a kezeletlen kontrollok százalékában
Kontroll (kezeletlen)	–	0
I.	0,05	40
II. Fenpropimorf	0,05	20

Hatóanyag	Hatóanyagkonc. a permetlében, t%	Hatásfok a kezeletlen kontrollok százalékában
III. Fenpropidin	0,05	23
IV. Tridemorf	0,05	13
Találmány szerinti keverék		
I. + II. keverék-arány 1:3	0,01 + 0,03	83
I. + III. keverék-arány 1:3	0,01 + 0,03	89
I. + IV. keverék-arány 1:3	0,01 + 0,03	67

Az eredmények azt mutatják, hogy a keverék 0,04%-a (0,01 + 0,03) jobb fungicid hatást mutat mint az egyes hatóanyagok 0,05%-a.

Ugyanezt a kísérletet triazolra érzékeny Erysiphe graminis-szel végezve, az eredmények a fentieket megerősítették.

2. kísérlet

Erysiphe graminis-teszt (búza) eradikatív Erysiphe graminis triazolrezisztens

Hatóanyag	Hatóanyagkonc. a permetlében, t%	Hatásfok a kezeletlen kontrollok százalékában
Kontroll (kezeletlen)	-	0
I. hatóanyag	0,1	65
	0,001	21
II. Fenpropimorf	0,1	52
	0,01	11

Találmány szerinti keverék	Észlelt hatásfok	Számított hatásfok ^{x)}
I+II 0,01 + 0,01 keverék arány 1:1	55	29,7
I+II 0,1 + 0,1 keverék arány 1:1	100	83,2
I+II 0,1 + 0,01 keverék arány 10:1	87	68,8
I+II 0,01 + 0,1 keverék arány 1:10	79	62,1

^{x)} a Colby képlet szerint számolva

Ugyanez a kísérlet triazolra érzékeny Erysiphe graminis-szel végezve, a fenti eredményeket megerősíti.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szinergetikus fungicidkészítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként

a) (A) képletű α -(metoxi-imino)- α -[2-(2-metil-fenoxi-metil)-fenil]-ecetsav-metil-észter és

b) (B) képletű 4-[2-metil-3-(4-/terc-butil/-fenil)-propil]-2,6-dimetil-morfolin (fenpropimorf) vagy N-tridecil-2,6-dimetil-morfolin (tridemorf) vagy N-[3-(4-/terc-butil/-fenil)-2-metil-propil]-piperidin (fenpropidin)

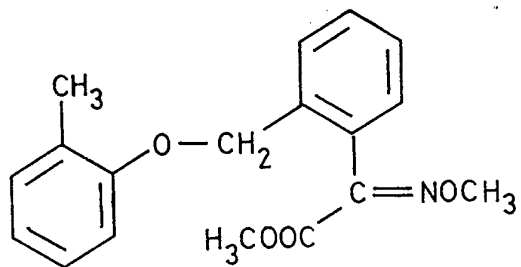
10:1–1:10 tömegarányú keverékét tartalmazza a szokásos segédanyagokkal együtt.

2. Eljárás növénypatogén gombák elleni védekezésre, *azzal jellemezve*, hogy

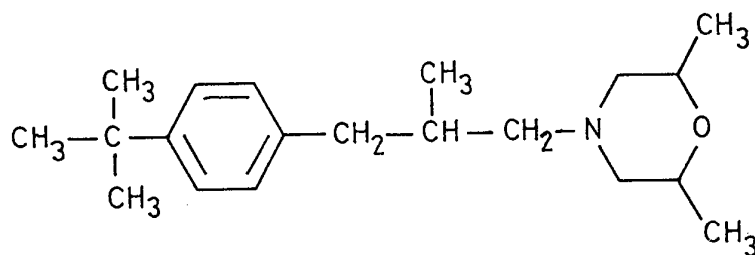
a) (A) képletű α -(metoxi-imino)- α -[2-(2-metil-fenoxi-metil)-fenil]-ecetsav-metil-észter és

b) (B) képletű 4-[2-metil-3-(4-/terc-butil/-fenil)-propil]-2,6-dimetil-morfolin (fenpropimorf) vagy N-tridecil-2,6-dimetil-morfolin (tridemorf) vagy N-[3-(4-/terc-butil/-fenil)-2-metil-propil]-piperidin (fenpropidin)

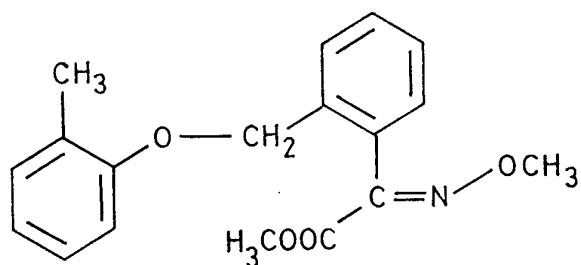
10:1–1:10 tömegarányú keverékét tartalmazó fungicidkészítmény 0,01–3 kg/ha, illetve 0,001–50 g/kg vetőmag mennyiségével kezeljük a fertőzésnek kitétt, illetve fertőzött növényeket, illetve vetőmagvaikat.



(A)

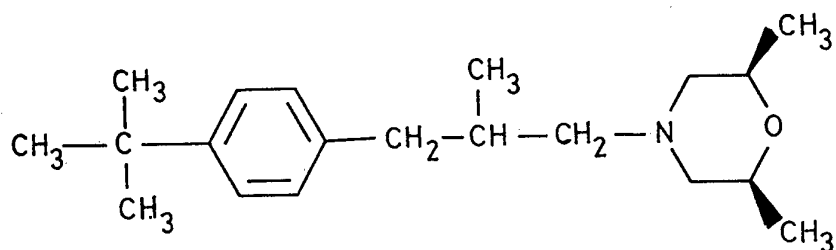


(B)



(A)

(E)-izomer



(B)

cisz-izomer