

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 3551

(22) Přihlášeno: 27.05.1995

(30) Právo přednosti:
10.06.1994 DE 1994/4420278

(40) Zveřejněno: 14.05.1997
(Věstník č. 5/1997)

(47) Uděleno: 17.06.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.08.2002
(Věstník č. 8/2002)

(86) PCT číslo: PCT/EP95/02025

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/34203

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

A 01 N 43/653

/(A 01 N 43/653, A 01 N 37:50)

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE;

Lorenz Gisela, Hambach, DE;

Mappes Dietrich, Westheim, DE;

Schelberger Klaus, Gonnheim, DE;

Hampel Manfred, Neustadt, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6, 16000;

(54) Název vynálezu:

**Fungicidní prostředek, způsob potírání
škodlivých hub a použití**

(57) Anotace:

Jsou popsány fungicidní prostředky, které obsahují

a) ester oximetherkarboxylové kyseliny vzorce Ia nebo vzorce Ib, a

b) 1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-kyan-2-(4-chlorfenyl)hexan vzorce II,

v synergicky účinném množství. Způsob potírání škodlivých hub spočívá v tom, že se škodlivé houby, jejich životní prostor nebo rostliny, semena, půdy, plochy, materiály nebo prostory, které se udržují prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib a sloučeniny vzorce II. Uvedené sloučeniny nacházejí použití pro výrobu fungicidně účinných synergických prostředků.

Fungicidní prostředek, způsob potírání škodlivých hub a použitíOblast techniky

5

Vynález se týká fungicidních prostředků, které obsahují zvláštní ester oximetherkarboxylové kyseliny a 1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-kyan-2-(4-chlorfenyl)hexan v synergicky účinném množství. Vynález se týká dále způsobu potírání škodlivých hub fungicidním prostředkem z výše zmíněných sloučenin, jakož i použití již zmíněných sloučen pro výrobu takových fungicidně účinných synergických prostředků.

10

Dosavadní stav techniky

15 Sloučenina dále uvedeného vzorce Ia nebo dále uvedeného vzorce Ib, způsob výroby těchto sloučenin a jejich účinnost proti škodlivým houbám je známa z literatury (EP-A 0 253 213).

Rovněž je známa sloučenina dále uvedeného vzorce II (obecný název myclobutanil), její výroba a její účinnost proti škodlivým houbám.

20

EP-A 0 254 426 popisuje fungicidní prostředky, které obsahují různé kombinace sloučenin příbuzných sloučeninám používaným při tomto vynálezu a látek příbuzných myclobutanilu, které mají synergické fungicidní účinky. Zde se také uvádí způsob potírání škodlivých hub aplikací takového fungicidního prostředku a použití zmíněných sloučenin pro výrobu fungicidních prostředků se synergickými účinky. V obširném seznamu je v EP-A 0 253 213 sice zahrnuta řada kombinací, avšak kombinace, na které se zaměřuje tento vynález, tam uvedeny nebo alespoň naznačeny nejsou.

25

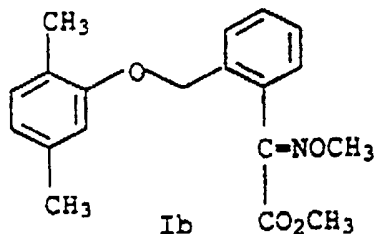
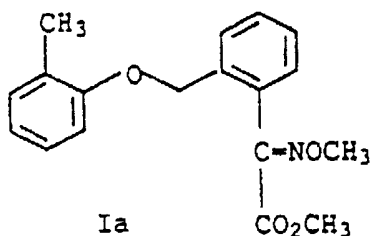
S ohledem na výběr konkrétních sloučenin, na snížení použitých množství a na zlepšení spektra účinnosti je základní úlohou předloženého vynálezu navrhnout prostředky, které při sníženém celkovém množství použitých účinných látek vykazují zlepšenou účinnost proti škodlivým houbám (synergické směsi).

30

35 Podstata vynálezu

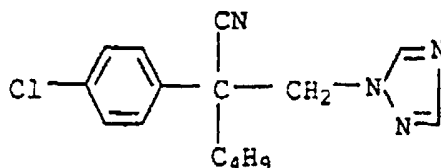
Předmětem tohoto vynálezu je fungicidní prostředek, který obsahuje

a) ester oximetherkarboxylové kyseliny vzorce Ia nebo vzorce Ib



40

b) 1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-kyan-2-(4-chlorfenyl)hexan vzorce II



v synergicky účinném množství.

- 5 Podle výhodného provedení tohoto vynálezu ve fungicidním prostředku je hmotnostní poměr sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib ke sloučenině vzorce II od 10 : 1 až do 0,1 : 1.

Předmětem tohoto vynálezu je také způsob potírání škodlivých hub, jehož podstata spočívá v tom, že se škodlivé houby, jejich životní prostor nebo rostliny, semena, půdy, plochy, materiály
10 nebo prostory, které se udržují prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím výše uvedené sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib a výše uvedené sloučeniny vzorce II.

Podle výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se synergicky účinné množství výše uvedené sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib a výše uvedené sloučeniny vzorce II aplikuje
15 současně společně nebo současně odděleně nebo postupně.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se škodlivé houby, jejich životní prostor nebo rostliny, semena, půdy, plochy, materiály nebo prostory, které se udržují
20 prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím výše uvedené sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib a výše uvedené sloučeniny vzorce II, přičemž se přitom použije 0,01 až 0,5 kg/ha výše uvedené sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib.

Podle jiného výhodného provedení způsobu podle tohoto vynálezu se škodlivé houby, jejich životní prostor nebo rostliny, semena, půdy, plochy, materiály nebo prostory, které se udržují
25 prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím výše uvedené sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib a výše uvedené sloučeniny vzorce II, přičemž se přitom použije 0,01 až 0,5 kg/ha výše uvedené sloučeniny vzorce II.

Předmětem tohoto vynálezu je také použití výše uvedené sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib pro
30 výrobu fungicidně účinných synergických prostředků definovaných výše.

Předmětem tohoto vynálezu je také použití výše uvedené sloučeniny vzorce II pro výrobu fungicidně účinných synergických prostředků definovaných výše.

35 Dále se uvádí podrobný popis tohoto vynálezu.

Jak je popsáno výše, byl nalezen definovaný fungicidní prostředek. Mimoto bylo nalezeno, že při současném společném nebo současném odděleném použití sloučeniny vzorce Ia nebo sloučeniny
40 vzorce Ib a sloučeniny vzorce II nebo při použití sloučeniny vzorce Ia nebo sloučeniny vzorce Ib a sloučeniny vzorce II postupně je možno lépe potírat škodlivé houby než s jednotlivými sloučeninami.

Sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a II mohou vzhledem k C=N-dvojně vazbě být v E- nebo Z-konfiguraci (vzhledem k seskupení funkce karboxylové kyseliny). Proto se mohou v prostředcích
45 podle vynálezu použít buď jako čisté E- nebo Z-izomery nebo jako směsi E/Z-izomerů. Výhodně se používají E/Z-izomerní směsi nebo E-izomer, přičemž zvláště výhodné je použití E-izomerů.

Sloučenina vzorce II je díky bázičkému charakteru N–seskupení schopna tvořit soli nebo adukty s anorganickými nebo organickými kyselinami nebo s ionty kovů.

5 Příklady anorganických kyselin jsou halogenovodíkové kyseliny jako je fluorovodík, chlorovodík, bromovodík a jodovodík, kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Jako organické kyseliny přicházejí například v úvahu kyselina mravenčí, kyselina uhličitá a alkanové kyseliny jako kyselina trifluoroctová, kyselina trichloroctová a kyselina propionová jakož i kyselina glykolová, thiokyanatá kyselina, kyselina mléčná, kyselina jantarová, kyselina citronová, kyselina benzoová, kyselina skořicová, alkylsulfonové kyseliny (sulfonové kyseliny s přímými nebo rozvětvenými alkylovými zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku), arylsulfonové kyseliny nebo –disulfonové kyseliny (aromatické zbytky jako fenyl a naftyl, které nesou jednu nebo dvě skupiny sulfonových kyselin), alkylfosfonové kyseliny (fosfonové kyseliny s přímými nebo rozvětvenými alkylovými zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku), arylfosfonové kyseliny nebo –difosfonové kyseliny (aromatické zbytky jako fenyl a naftyl, které nesou jeden nebo dva zbytky fosfonové kyseliny), přičemž mohou alkyl– popř. arylové zbytky nést další substituenty, např. kyselina p–toluensulfonová, kyselina salicylová, kyselina p–aminosalicylová, kyselina 2–fenoxybenzoová, kyselina 2–acetoxybenzoová atd.

20 Jako kovové ionty přicházejí v úvahu ionty kovů druhé hlavní skupiny, zejména vápníku a hořčíku, třetí a čtvrté hlavní skupiny, zejména hliníku, cínu a olova, jakož i první až osmé vedlejší skupiny, zejména chrómu, manganu, železa, kobaltu, niklu, mědi, zinku a dalších. Zvláště výhodné jsou kovové ionty prvků vedlejších skupin čtvrté periody. Kovy mohou být přitom přítomny ve svých různých mocenstvích.

25 Výhodně se může přidávat při výrobě prostředků z čistých účinných sloučenin vzorce Ia nebo Ib a sloučenin vzorce II, podle potřeby další účinná látka proti škodlivým houbám nebo jiným škůdcům jako je hmyz, pavoukovití nebo nematodi, nebo také herbicidně účinná nebo růst regulující účinná látka nebo hnojivo.

30 Prostředky ze sloučenin vzorce Ia nebo Ib a sloučenin vzorce II popř. současné společné nebo současné oddělené použití sloučenin vzorce Ia nebo Ib a sloučenin vzorce II se vyznačují vynikající účinností proti širokému spektru hub, které jsou rostlinnými patogeny, zejména ze třídy Ascomycet a Basidiomycet. Jsou částečně systémově účinné a mohou proto být také použity jako listové nebo půdní fungicidy.

Zvláštní význam mají pro potírání mnoha hub na různých kulturních rostlinách, jako je bavlník, zelenina (např. okurky, boby a tykvovité rostliny), ječmen, tráva, oves, káva, kukuřice, ovocné rostliny, rýže, žito, sója, vinná réva, pšenice, okrasné rostliny, cukrová třtina a mnoho semen.

40 Zejména jsou vhodné pro potírání následujících fytopatogenních hub: *Erysiphe graminis* (prave padlí) na obilí, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na tykvovitých rostlinách, *Podosphaera leucotricha* na jablkách, *Uncinula necator* na révě, druhů *Puccinia* na obilí, druhů *Rhizoctonia* na bavlníku a trávnicích, druhů *Ustilago* na obilí a cukrové třtině, *Venturia inaequalis* (strupovitost) na jablkách, druhů *Helminthosporium* na obilí, *Septoria nodorum* na pšenici, *Botrytis cinerea* (plíseň šedá) na jahodách a révě, *Cercospora arachidicola* na podzemnici, *Pseudocercospora herpotrichoides* na pšenici a ječmeni, *Pyricularia oryzae* na rýži, *Phytophthora infestans* na bramborech a rajčatech, *Plasmopora viticola* na révě, druhů *Alternaria* na zelenině a ovoci jakož i druhů *Fusarium* a *Verticillium*.

50 Jsou mimo to použitelné při ochraně materiálu (např. ochraně dřeva), například proti *Paecilomyces variotii*.

Sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II mohou být aplikovány společně nebo současně odděleně nebo postupně, přičemž posloupnost při oddělené aplikaci obecně nemá žádný vliv na výsledek potlačení.

- 5 Sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II se obvykle aplikují ve hmotnostním poměru 10 : 1 až 0,1 : 1, výhodně 5 : 1 až 0,2 : 1, zejména 5 : 1 až 1 : 1.

- 10 Aplikovaná množství prostředků podle vynálezu leží podle druhu požadovaného účinku mezi 0,01 až 3 kg/ha, výhodně 0,1 až 1,5 kg/ha, zejména 0,1 až 1,0 kg/ha. Použitá množství jsou přitom pro sloučeniny vzorce Ia nebo Ib od 0,01 do 0,5 kg/ha, výhodně 0,05 až 0,5 kg/ha, zejména 0,05 až 0,4 kg/ha. Aplikovaná množství sloučenin vzorce II odpovídajícím způsobem činí 0,01 až 0,5 kg/ha, výhodně 0,05 až 0,5 kg/ha, zejména 0,05 až 0,4 kg/ha.

- 15 Při ošetření osiva se obecně aplikují množství prostředku od 0,001 do 50 g/kg osiva, výhodně 0,01 až 10 g/kg, zejména 0,01 až 8 g/kg.

- 20 Potírání patogenní škodlivé houby na rostlině se provádí současně odděleně nebo společnou aplikací sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II nebo prostředku ze sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II postřikem nebo poprášením semen, rostlin nebo půdy nebo po vysazení rostlin nebo před nebo po vzejití rostlin.

- 25 Fungicidně synergické prostředky podle vynálezu popř. sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II mohou být zpracovány například ve formě přímo nastříkovatelných roztoků, prášků nebo suspenzí nebo ve formě vysokoprocenních vodných, olejových nebo jiných suspenzí, disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, poprašových prostředků, zásypacích prostředků nebo granulátů a být použity postřikem, mlžením, poprášením, zásypem nebo nalitím. Aplikací forma je závislá na účelu použití; v každém případě musí umožnit co nejjemnější a nejhomogennější rozdělení prostředku podle vynálezu.

- 30 Prostředky se vyrobí o sobě známým způsobem, např. přidavkem rozpouštědel a/nebo nosičů. k prostředkům se běžně přimísí inertní přídavné látky jako je emulgační činidlo nebo dispergační činidlo.

- 35 Jako povrchově aktivní látky přicházejí v úvahu soli alkalických kovů, kovů alkalických zemin a amoniové soli aromatických sulfonových kyselin, např. lignin-, fenol-, naftalen- a dibutyl-naftalensulfonové kyseliny, jakož i mastných kyselin, alkyl- a alkylarylsulfonáty, alkyl-, laurylether- a alifatické alkoholsulfáty, jakož i soli sulfatovaných hexa-, hepta- a oktadekanolů nebo alifatické alkoholglykolethery, kondenzační produkty sulfonovaného naftalenu a jeho derivátů s formaldehydem, kondenzační produkty naftalenu nebo naftalensulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylenoktylfenoether, ethoxylovaný izooktyl-, oktyl- nebo nonylfenol, alkylfenol- nebo tributylfenylpolyglykolether, alkylarylpolyetheralkoholy, izotridecylalkohol, kondenzáty alifatický alkohol-ethylenoxid, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylether nebo polyoxypropylen, laurylalkoholpolyglykoletheracetát, sorbitester, lignin-sulfitové výluhy nebo methylcelulóza.

- 45 Prášková posypová a poprašová činidla mohou být vyrobena smísením nebo společným mletím sloučenin vzorce Ia nebo Ib a sloučenin vzorce II nebo smísením sloučenin vzorce Ia nebo Ib a sloučenin vzorce II s pevným nosičem.

- 50 Granuláty (např. obalované, impregnované nebo homogenní granuláty) se obvykle vyrábějí navázáním účinné látky nebo účinných látek na pevný nosič.

- 55 Jako plniva nebo pevné nosiče slouží například minerální hlinky jako silikagel, kyseliny křemičité, silikáty, talek, kaolin, vápenec, vápno, křída, bolus, spraš, jíla, dolomit, diatomická hlínka, síran vápenatý a hořečnatý, oxid hořečnatý, mleté umělé hmoty, jakož i hnojiva jako síran

amonný, fosforečnan amonný, dusičnan amonný, močovina a rostlinné produkty, jako obilná mouka, moučka ze stromové kůry, dřeva a ořechových skořápek, celulózový prášek nebo jiné pevné nosiče.

- 5 Prostředky obsahují obecně 0,1 až 95 % hmotn., výhodně 0,5 až 90 % hmotn. sloučeniny vzorce Ia nebo Ib nebo sloučeniny vzorce II popř. směsi sloučenin vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II. Účinné látky se přitom používají v čistotě 90 až 100 % hmotn., výhodně 95 až 100 % hmotn. (podle NMR-spektra nebo HPLC-analýzy).
- 10 Sloučeniny vzorce Ia nebo Ib nebo sloučeniny vzorce II popřípadě prostředky z těchto sloučenin budou používány tak, že se škodlivé houby, rostliny, semena, půda, plochy, materiály nebo prostor, které mají být udržovány bez těchto hub, ošetří fungicidně účinným množstvím prostředku ze sloučeniny vzorce Ia nebo Ib a sloučeniny vzorce II nebo těchto sloučenin při současném odděleném použití. Použití může být provedeno před nebo po napadení škodlivými houbami.

15

Příklady provedení vynálezu

- 20 Příklady synergického účinku směsí podle vynálezu proti škodlivým houbám

Fungicidní účinnost sloučenin a směsí je možno prokázat následujícími pokusy:

- 25 Účinné látky byly zpracovány odděleně nebo společně jako 20% emulze ve směsi ze 70 % hmotn. cyklohexanonu, 20 % hmotn. Nekanilu^R LN (Lutensol^R AP6, zesíťovací činidlo s emulgačním a dispergačním účinkem na bázi ethoxylovaného alkylfenolu) a 10 % hmotn. Emulphoru^R EL (Emulan^R EL, emulgátor na bázi ethoxylovaného mastného alkoholu) a zředěny vodou na odpovídající koncentraci.
- 30 Vyhodnocení se provádí stanovením napadené plochy listů v procentech. Tyto procentní hodnoty se přepočítají na stupeň účinnosti. Očekávaný stupeň účinnosti směsí účinných látek se vypočte podle Colbyho vzorce (R. S. Colby, Weeds 15, 20–22 (1967)) a porovná se se stanoveným stupněm účinnosti. Colbyho vzorec:

35

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

- E je očekávaný stupeň účinnosti vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití směsí účinných látek A a B v koncentracích a a b
- 40 x je stupeň účinnosti vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití účinné látky A v koncentraci a
- y je stupeň účinnosti vyjádřený v % neošetřené kontroly, při použití účinné látky B v koncentraci b.

45

Při stupni účinnosti 0 odpovídá napadení ošetřených rostlin napadení neošetřených kontrolních rostlin; při stupni účinnosti 100 nevykazují ošetřené rostliny žádné napadení.

Účinnost proti Botrytis cinerea (plíseň šedá)

50

Semenáčky papriky (odrůda: „Neusiedler Ideal Elite“) se 4 až 5 listy se postříkají přípravkem účinné látky do tvorby kapek. Po uschnutí se rostliny postříkají naplaveninou konidií houby Botrytis cinerea a po dobu 5 dnů se uchovávají při teplotě 22 až 24 °C při vysoké vzdušné vlhkosti. Vyhodnocení se provádí vizuálně.

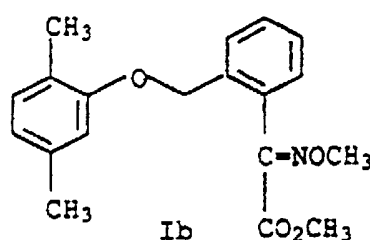
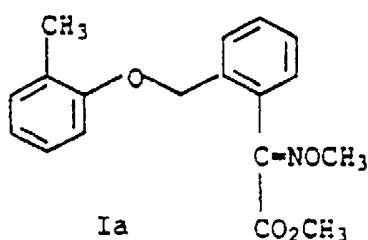
55

V tomto testu prokázaly prostředky s obsahem sloučeniny vzorce Ia a sloučeniny vzorce II v poměru 1 : 1 (celkové použité množství směsí 5 ppm popř. 2,5 ppm) stupeň účinnosti 100, popř. 90 %, přičemž očekávaný stupeň účinnosti je 88 popř. 76 %. Neošetřené kontrolní rostliny byly napadeny z 90 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

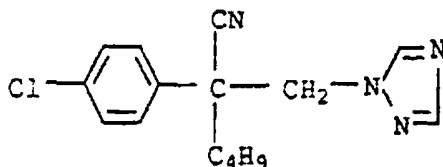
1. Fungicidní prostředek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje

a) ester oximetherkarboxylové kyseliny vzorce Ia nebo vzorce Ib



a

b) 1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-kyan-2-(4-chlorfényl)hexan vzorce II



20 v synergicky účinném množství.

2. Fungicidní prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hmotnostní poměr sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib ke sloučenině vzorce II činí 10 : 1 až 0,1 : 1.

25 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 prostor nebo rostliny, semena, půdy, plochy, materiály nebo prostory, které se udržují prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib definované v nároku 1 a sloučeniny vzorce II definované v nároku 1.

30 4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se synergicky účinné množství sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib definované v nároku 1 a sloučeniny vzorce II definované v nároku 1 aplikuje současně společně nebo s odděleně nebo postupně.

35 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 prostor nebo současně rostliny, semena, půdy, plochy, materiály nebo prostory, které se udržují prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib definované v nároku 1 a sloučeniny vzorce II, definované v nároku 1, přičemž se přitom použije 0,01 až 0,5 kg/ha sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib definované v nároku 1.

6. Způsob podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se škodlivé houby, jejich životní prostor nebo rostliny, semena, půdy, plochy, materiály nebo prostory, které se udržují prosté těchto hub, ošetří synergicky účinným množstvím sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib definované v nároku 1 a sloučeniny vzorce II definované v nároku 1, přičemž se přitom použije 0,01 až 0,5 kg/ha sloučeniny vzorce II definované v nároku 1.
7. Použití sloučeniny vzorce Ia nebo vzorce Ib podle nároku 1 pro výrobu fungicidně účinného synergického prostředku definovaného v nároku 1.
8. Použití sloučeniny vzorce II podle nároku 1 pro výrobu fungicidně účinného prostředku definovaného v nároku 1.

15

Konec dokumentu
