PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 37/50, 47/24, 47/44 // (A01N 47/44, 47:24, 37:50)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/01033

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

15. Januar 1998 (15.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/03378

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Juni 1997 (27.06.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 27 696.9 196 35 081.6

10. Juli 1996 (10.07.96) 30. August 1996 (30.08.96)

DE DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). SAUTER, Hubert [DE/DE]; Neckarpromenade 20, D-68167 Mannheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]: Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). SCHELBERGER, Klaus [DE/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). HAMPEL, Manfred [DE/DE]; Im Biengarten 15, D-67435 Neustadt (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger

Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). LEYEN-DECKER, Joachim [DE/DE]; Stahlbühlring 79, D-68526 Ladenburg (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN

(57) Abstract

The invention concerns a fungicidal mixture which contains as active constituents: a1) the oxime ether carboxylic acid ester for formula (Ia) of one ot its salts or addition compounds; and/or a2) a carbamate of formula (Ib), in which X designates CH and N, n stands for 0, 1 or 2, and R designates halogen, C1-C4 alkyl and C1-C4 alkyl halide, of one its salts or addition products, wherein the R groups can be different when n stands for 2; and b) iminoctadines of formula (II) H2N-C(=NH)-NH-(CH2)8-NH-(CH2)8-NH-C(=NH)-NH2 of one of its salts or addition products, in a synergistically effective amount. The invention also concerns the use of this mixture as fungicide.

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischung, welche als aktive Bestandteile a₁) den Oximethercarbonsäureester der Formel (Ia) eines seiner Salze oder Addukte, und/oder a₂) ein Carbamat der Formel (Ib), in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner Salze oder Addukte, sowie b) Iminoctadine der Formel (II) H₂N-C(=NH)-NH-(CH₂)₈-NH-(CH₂)₈-NH-C(=NH)-NH₂, eines seiner Salze oder Addukte, in einer synergistisch wirksamen Menge enthält, sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	•••	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KР	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbahwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	2711	ZIIIOADWC
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/01033 PCT/EP97/03378

Fungizide Mischungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine synergistische fungizide Mischung, welche als aktive Bestandteile

a₁) den Oximethercarbonsäureester der Formel Ia

10

15

eines seiner Salze oder Addukte, und/oder

a₂) ein Carbamat der Formel Ib,

20

$$CH_3O \xrightarrow{N} OCH_3 \xrightarrow{N-N} R_n$$
 (ib)

25

in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner Salze oder Addukte, sowie

30

Iminoctadine II b)

 $H_2N-C(=NH)-NH-(CH_2)_8-NH-(CH_2)_8-NH-C(=NH)-NH_2$

(II)

eines seiner Salze oder Addukte, in einer synergistisch wirksamen 35 Menge enthält.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zur Herstellung 40 derartiger Mischungen.

Die Verbindung der Formel Ia, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist bekannt aus EP-A 253 213. Die WO-A 96/01,256 und WO-A 96/01,258 beschreiben Verbindungen der Formel Ib, deren 45 Herstellung und deren Verwendung. Ebenfalls bekannt ist die Verbindung II (common name: Iminoctadine), deren Herstellung und

deren Wirkung gegen Schadpilze (vgl. "Pesticide Manual", Seite 593).

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesse5 rung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II
lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde,
die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen
eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen Ia und/oder Ib und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Die Formel Ib repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle 20 entspricht:

	Nr.	Х	R _n
	I.1	N	2-F
	1.2	N	3-F
30 -	1.3	N	4-F
	I.4	N	2-C1
	1.5	N	3-C1
ļ	1.6	N	4-C1
35	1.7	N	2-Br
	1.8	N	3-Br
	1.9	N	4-Br
<u> </u>	1.10	N	2-CH ₃
40	I.11	N	3-CH ₃
	I.12	N	4-CH ₃
	1.13	N	2-CH ₂ CH ₃
	I.14	N	3-CH ₂ CH ₃
45	I.15 .	N	4-CH ₂ CH ₃
* -	I.16	N	2-CH (CH ₃) ₂
	I.17	N	3-CH (CH ₃) ₂

		,	
	Nr.	X	R _n
	I.18	N	4-CH (CH ₃) ₂
	I.19	N	2-CF ₃
5	I.20	N	3-CF ₃
J	I.21	N	4-CF ₃
Ī	1.22	N	2,4-F ₂
- 1	1.23	N	2,4-Cl ₂
	I.24	N	3,4-Cl ₂
10	I.25	N	2-C1, 4-CH ₃
	1.26	N	3-C1, 4-CH ₃
Ī	I.27	СН	2-F
l	I.28	СН	3-F
15	1.29	СН	4-F
- 1	1.30	СН	2-C1
Ī	1.31	СН	3-C1
Ì	1.32	СН	4-C1
20	1.33	СН	2-Br
Ī	1.34	СН	3-Br
ľ	I.35	СН	4-Br
Ì	I.36	СН	2-CH ₃
25	I.37	Сн	3-CH ₃
23	1.38	СН	4-CH ₃
Ī	1.39	СН	2-CH ₂ CH ₃
f	1.40	СН	3-CH ₂ CH ₃
Ī	I.41	СН	4-CH ₂ CH ₃
30	I.42	СН	2-CH (CH ₃) ₂
	1.43	СН	3-CH (CH ₃) ₂
	I.44	СН	4-CH (CH ₃) ₂
	I. 4 5	СН	2-CF ₃
35	I.46	СН	3-CF ₃
	I.47	СН	4-CF ₃
	I.48	СН	2,4-F ₂
Ī	I.49	СН	2,4-Cl ₂
40	1.50	СН	3,4-Cl ₂
Ī	I.51	СН	2-C1, 4-CH ₃
Ī	I.52	СН	3-Cl, 4-CH ₃
L.			

Besonders bevorzugt werden die Verbindungen I.12, I.23, I.32 und 1.38.

Die Verbindungen Ia und Ib sind wegen des basischen Charakters der Oximether-Einheit in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

- 5 Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, ferner Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.
- 10 Als organischen Säuren kommen beispielsweise in Betracht: Ameisensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-
- 15 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl, welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
- 20 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl, welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Haupt-

- 30 gruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.
- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die 35 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 40 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deutero-
- **45** myceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

WO 98/01033 PCT/EP97/03378 5

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an 10 Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zukkerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen Paecilomyces variotii.

- 25 Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.
- 30 Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 0,05:2, vorzugsweise 5:1 bis 0,05:1, insbesondere 1:1 bis 0,05:1 angewendet. Dabei bezieht sich die Menge an Verbindungen I auf Ia oder Ib oder ggf. auf eine Mischung aus Verbindungen Ia und Ib.
 - Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 7 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.
- Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

WO 98/01033

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0.05 bis 2 kg/ha.

6

5 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er-10 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

15

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, 20 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der 25 erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie 30 Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von 35 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Heptaund Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

- 40 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen-
- 45 alkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletherace-

tat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemein-5 sames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen10 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate,
15 Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,
20 Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe 25 werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, 30 deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

35 Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Anwendungsbeispiel

40 Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10 %-ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-%
Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter

Fettalkohole) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 Gew.-% Wirkstoff und 20 Gew.-% Emulgiermittel
in der Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem
Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis einerea besprüht und bei 22
- 24 °C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5
Tagen hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen
den überwiegenden Teil der Blätter bedeckten.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

20

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

 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-)
25 Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen 30 Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:
$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

WO 98/01033 PCT/EP97/03378

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea (Grauschimmel)

Paprikasämlinge (Sorte: "Neusiedler Ideal Elite") mit 4-5
Blättern wurden mit der Wirkstoffaufbereitung tropfnaß gespritzt.

5 Nach dem Abtrocknen wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und 5 Tage bei 22-24°C bei hoher Luftfeuchtigkeit bewahrt. Die Auswertung erfolgte visuell.

15

Patentansprüche

- Fungizide Mischung, enthaltend als aktive Bestandteile
 - a₁) den Oximethercarbonsäureester der Formel Ia

$$CH_3$$
 $C=NOCH_3$
 CO_2CH_3
(Ia)

eines seiner Salze oder Addukte, und/oder

a₂) ein Carbamat der Formel Ib,

$$CH_3O \bigvee_{N \text{ OCH}_3}^{N \text{ OCH}_3} \bigvee_{N \text{ N}}^{X} \bigvee_{N \text{ (lb)}}^{X}$$

in der X CH und N bedeutet, n für 0, 1 oder 2 steht und R Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste R verschieden sein können, wenn n für 2 steht, eines seiner Salze oder Addukte, sowie

b) Iminoctadine II

30 $H_2N-C(=NH)-NH-(CH_2)_8-NH-(CH_2)_8-NH-C(=NH)-NH_2$ (II) oder eines seiner Salze oder Addukte,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 35 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I, ihres Salzes oder Adduktes, zu der Verbindung II, ihres Salzes oder Adduktes, 10:1 bis 0,05:2 beträgt.
- 40 3. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der Verbindung der Formel I, einem ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 und der Verbindung der Formel II, einem ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 behandelt.

WO 98/01033 PCT/EP97/03378

11

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 und die Verbindung II, einem ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

10

5

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung II, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 5 kg/ha aufwendet.

15

- 7. Verwendung der Verbindung I, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.
- 20 8. Verwendung der Verbindung II, eines ihrer Salze oder Addukte gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer fungizid wirksamen synergistischen Mischung gemäß Anspruch 1.
- 9. Mittel nach Anspruch 1, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil Verbindungen der Formel II gemäß Anspruch 1 in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. July Application No PCT/EP 97/03378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A01N37/50 A01 //(A01N47/44,47:24,37:50) A01N47/44 A01N47/24 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-9 EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13 Α November 1996 see claims 1-21 1-9 WO 96 01258 A (BASF AG ; MUELLER BERND Α (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18 January 1996 cited in the application see page 60, line 45 1-9 Α DATABASE WPI Section Ch, Week 8938 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO2, AN 89-273349 XP002042766 & JP 01 197 415 A (HOKKO CHEM IND CO LTD) , 9 August 1989 see abstract -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Х Patent family members are listed in annex. Χ * Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention annot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 2 2, 10, 97 7 October 1997 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Klaver, J Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. anal Application No
PCT/EP 97/03378

	Itinuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
	EP 0 255 987 A (SANDOZ AG ;SANDOZ AG (DE); SANDOZ AG (AT)) 17 February 1988 see claim 1	1-9			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. nal Application No PCT/EP 97/03378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0741970 A	13-11-96	JP 7157403 A JP 7187917 A JP 7285811 A JP 7285812 A JP 7304607 A JP 7304606 A JP 7316004 A JP 7324008 A JP 8026920 A JP 8026912 A AU 1120495 A WO 9515083 A	20-06-95 25-07-95 31-10-95 31-10-95 21-11-95 21-11-95 05-12-95 12-12-95 30-01-96 19-06-95 08-06-95
WO 9601258 A	18-01-96	DE 4423613 A AU 2886395 A CA 2194502 A EP 0769010 A PL 318111 A	11-01-96 25-01-96 18-01-96 23-04-97 12-05-97
EP 0255987 A	17-02-88	AU 596436 B AU 7591187 A DK 377687 A JP 63033309 A US 4783475 A	03-05-90 28-01-88 22-01-88 13-02-88 08-11-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Unales Aktenzeichen PCT/EP 97/03378

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 A01N37/50 A01N47/24 //(A01N47/44,47:24,37:50) IPK 6 A01N47/44 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie^o 1-9 EP 0 741 970 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 13. November 1996 siehe Ansprüche 1-21 1-9 WO 96 01258 A (BASF AG ; MUELLER BERND Α (DE); SAUTER HUBERT (DE); GOETZ NORBERT (DE) 18. Januar 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 60, Zeile 45 1-9 DATABASE WPI Α Section Ch, Week 8938 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO2, AN 89-273349 XP002042766 & JP 01 197 415 A (HOKKO CHEM IND CO LTD) 9.August 1989 siehe Zusammenfassung -/--X Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feid C zu entrehmen * Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht koliidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2 2. 10. 97 7.0ktober 1997 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Klaver, J Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. __nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03378

		PUITE :	P 97/03378		
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	EP 0 255 987 A (SANDOZ AG ;SANDOZ AG (DE); SANDOZ AG (AT)) 17.Februar 1988 siehe Anspruch 1		1-9		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 97/03378

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0741970 A	13-11-96	JP 7157403 A JP 7187917 A JP 7285811 A JP 7285812 A JP 7304606 A JP 7316004 A JP 7324008 A JP 8026920 A JP 8026912 A AU 1120495 A WO 9515083 A	20-06-95 25-07-95 31-10-95 31-10-95 21-11-95 21-11-95 05-12-95 12-12-95 30-01-96 19-06-95 08-06-95
WO 9601258 A	18-01-96	DE 4423613 A AU 2886395 A CA 2194502 A EP 0769010 A PL 318111 A	11-01-96 25-01-96 18-01-96 23-04-97 12-05-97
EP 0255987 A	17-02-88	AU 596436 B AU 7591187 A DK 377687 A JP 63033309 A US 4783475 A	03-05-90 28-01-88 22-01-88 13-02-88 08-11-88