

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164192 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4246/83

(22) Indleveringsdag: 16 sep 1983

(41) Alm. tilgængelig: 19 mar 1984

(44) Fremlagt: 25 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 sep 1982 DE 3234624

(51) Int.Cl.5

A 01 N 43/653
A 01 N 47/04
A 01 N 47/44
A 01 N 59/16
//(A 01 N 59/16,
A 01 N 43:653)
(A 01 N 47/44,
A 01 N 43:653)
(A 01 N 47/04,
A 01 N 43:653)

(71) Ansøger: *BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-W-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Wilhelm *Brandes; DE, Helmut *Kaspers; DE, Paul *Reinecke; DE, Hans *Scheinpflug; DE, Wolfgang *Kraemer; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fungicid, dets fremstilling og anvendelse til bekæmpelse af svampe

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 3116607

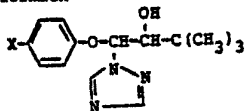
FR pat. nr. 2332707

Andre publikationer: Chemical Abstracts vol 93, 1980, abstr. nr. 126916

(57) Sammendrag:

4246-83

Kombinationer indeholdende specielle 1,2,4-triazolyl-alkano-
ler med formelen



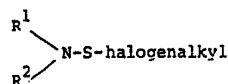
(I)

hvor X betyder chlor eller phenyl, og

(A) salte af tungmetaller og/eller

(B) guanidin-derivater og/eller

(C) polyhalogenalkylthio-derivater med den almene formel



(II)

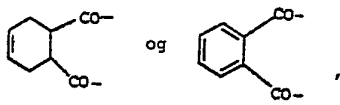
hvor R^1 betyder amidosulfonyl og dimethylamidosulfonyl, R^2 be-
tyder phenyl, methylphenyl og halogenphenyl, og desuden R^1 og

DK 164192 B

fortsættes

4246-83

R² tilsammen kan betyde grupperne



og "halogenalkyl" betyder med 2-5 halogenatomer substitueret alkyl med højst 2 carbonatomer, udviser en meget kraftig fungicid virkning.

De anførte kombinationer er på grund af deres gode virkning over for en række phytopatogene svampearter anvendelige som plantebeskyttelsesmidler.

Den foreliggende opfindelse angår et fungicid indeholdende hidtil ukendte, synergistiske kombinationer af fungicid aktive stoffer ud fra specielle, kendte 1,2,4-triazolyl-alkanoler og andre kendte, fungicid aktive stoffer. Opfindelsen angår desuden en fremgangsmåde til fremstilling af det her omhandlede fungicid og dets anvendelse til bekæmpelse af svampe.

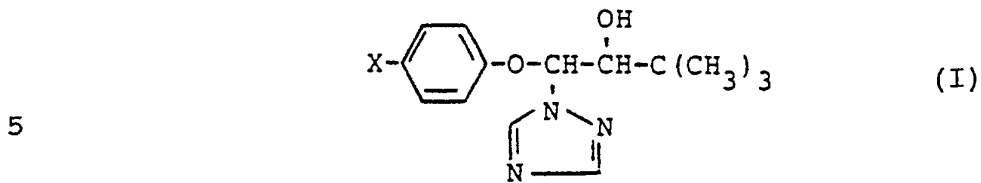
Det er kendt, at blandinger indeholdende 1,2,4-triazol-derivater, såsom 1-(4-chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, i kombination med andre kendte fungicider besidder en betydeligt større virkning end de enkelte komponenter (jfr. f.eks. DE offentliggørelsesskrift nr. 2.552.967). Virkningen af disse blandinger af aktive stoffer er dog ikke helt tilfredsstillende på alle anvendelsesområder.

Også fra FR offentliggørelsesskrift nr. 2.332.707 kendes fungicide blandinger af 1,2,4-triazolderivater og andre fungicider. Disse 1,2,4-triazolderivater omfatter teoretisk også 1,2,4-triazolylalkanoler, men der er ingen dokumentation for, at kombinationer indeholder disse alkanoler har den påståede virkning.

Endelig kendes der fra DE offentliggørelsesskrift nr. 31.16.607 en blanding af 1,2,4-triazolylderivater med andre fungicider til beskyttelse af ikke-levende substrater mod angreb af mikroorganismer. Som eksempler på 1,2,4-triazolylderivater er der heri nævnt de nedenfor omtalte BITERTANOL og TRIADIMENOL, uden at der dog er dokumenteret nogen virkning for netop disse derivater.

Det har nu vist sig, at hidtil ukendte kombinationer af aktive stoffer ud fra specielle 1,2,4-triazolyl-alkanoler og bestemte andre forbindelser udviser en synergistisk effekt.

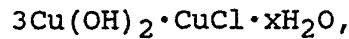
I overensstemmelse hermed er det her omhandlede fungicid ejendommeligt ved, at det indeholder en synergistisk kombination af aktive stoffer ud fra 1,2,4-triazolyl-alkanoler med formlen



hvori X betyder chlor eller phenyl, og

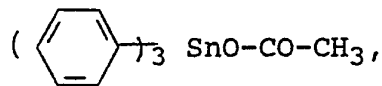
(A) et af følgende tungmetalsalte

10 (i) kobberoxychlorid med formlen



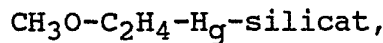
(ii) FENTINACETAT med formlen

15



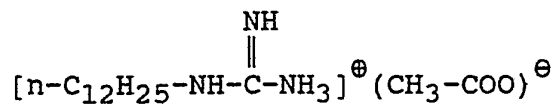
(iii) methoxyethyl-kviksølv-silicat med formlen

20



(B) dodecylguanidinacetat med formlen

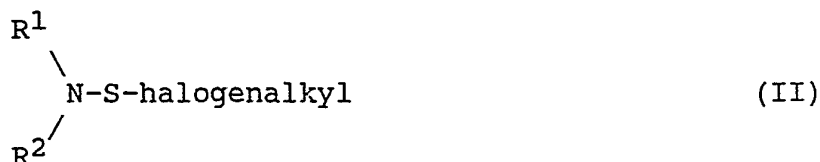
25



eller

(C) et polyhalogenalkylthioderivat med formlen (II)

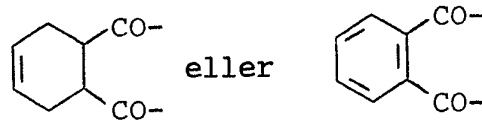
30



35 hvori

a) halogenalkyl betyder $-\text{CCl}_2\text{F}$, R^1 betyder dimethyl-
amidosulfonyl, og R^2 betyder phenyl, eller

b) halogenalkyl betyder $-\text{CCl}_3$, og R^1 og R^2 sammen
betyder




5 hvorhos vægtforholdet mellem 1,2,4-triazolyl-alkanoler med formel (I) og de aktive stoffer fra klasserne af aktive stoffer (A) til (C) ligger mellem 1:0,5 og 1:50.

Den fungicide virkning af de her omhandlede kombinationer af aktive stoffer er overraskende nok væsentlig større end summen af virkningerne af de enkelte komponenter (synergistisk effekt). Opdagelsen af disse kombinationer ud fra 10 specielle 1,2,4-triazolyl-alkanoler med formlen (I) og de aktive stoffer fra de ovenfor anførte grupper (A) eller (B) og/eller (C) betyder således et værdifuldt teknisk frem- 15 skridt.

De til den her omhandlede kombination anvendte 1,2,4-triazolyl-alkanoler er éntydigt defineret ved den ovenfor anførte formel (I). Til denne formel hører de to forbindelser

20 (Ia): X = Cl, trivialnavn TRIADIMENOL

(Ib): X = , trivialnavn BITERTANOL.

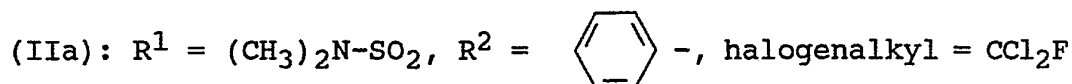
De ovenfor anførte forbindelser er kendte (jfr. i 25 denne forbindelse DE patentskrifter nr. 2.201.063 og nr. 2.324.010 eller de tilsvarende US patentskrifter nr. 3.912.752 og nr. 3.952.002).

Som blandingskomponenter kan der anvendes (A) kobberoxychlorid. Denne forbindelse er kendt. Desuden kan der 30 som blandingskomponent fra gruppen (A) anvendes triphenyltinacetat (trivialnavn FENTINACETAT) og methoxy-ethylkviksølv-silicat. Også disse forbindelser er kendte (jfr. her f.eks. det i R. Wegler, "Chemie der Pflanzenschutz- og Schädlingsbekämpfungsmittel", bind 2, side 149 og 144, Springer-Verlag, 35 Berlin/Heidelberg/New York, 1970, anførte).

Desuden kan der som blandingskomponent (B) anvendes

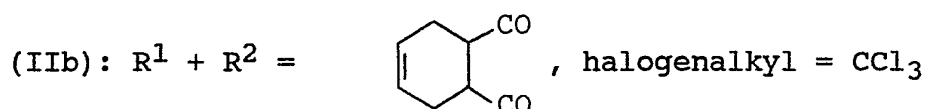
dodecylguanidinacetat (trivialnavn DODINE). Også denne forbindelse er kendt (jfr. her R. Wegler, loc. cit., side 70).

De som blandingskomponent anvendte polyhalogenalkylthioderivater (gruppe C) er defineret ved formlen (II) og
5 omfatter følgende forbindelser.



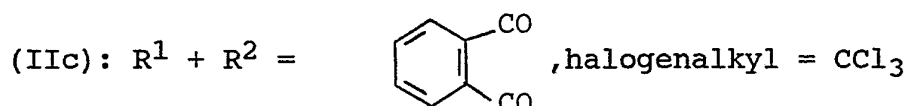
(Trivialnavn DICHLOFLUANID)

10



(Trivialnavn CAPTAN)

15



(Trivialnavn FOLPET)

Disse forbindelser har ligeledes været kendt i lang
20 tid (jfr. f.eks. R. Wegler, loc. cit., side 95, 108, 109 og 110).

En kombination af aktive stoffer ud fra 1,2,4-triazolyl-alkanolerne med formlen (I) og de aktive stoffer fra grupperne (A) eller (B) og/eller (C) kan desuden tilsættes
25 yderligere aktive stoffer (f.eks. som tredje komponent).

Vægtforholdet mellem grupperne af aktive stoffer i kombinationerne af aktive stoffer kan variere inden for et relativt stort område, idet der til 1 vægtdel 1,2,4-triazol-alkanol med formlen (I) kan anvendes 0,5-50 vægtdele aktivt
30 stof fra klasserne af aktive stoffer (A) til (C).

De her omhandlede kombinationer af aktive stoffer udviser en kraftig mikrobiocid virkning og kan i praksis anvendes til bekæmpelse af uønskede mikroorganismer. De aktive stoffer er egnede til brug som plantebeskyttelses-
35 midler.

0

Fungicide midler inden for plantebeskyttelsen anvendes til bekæmpelse af Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes og Deuteromycetes.

5

De aktive stoffers gode planteforenelighed i de til bekæmpelse af plantesygdomme nødvendige koncentrationer tillader en behandling af plantedele over jorden, af plante- og såsød samt af jorden.

De her omhandlede kombinationer af aktivt stof har et særdeles bredt virkningsspektrum og kan anvendes mod parasitære svampe, som angriber plantedele over jorden eller angriber planterne via jorden, samt frøoverførbare sygdomsfremkaldere. Særlig praktisk betydning har sådanne kombinationer af aktivt stof som såsædsbejdsemiddel over for phytopatogene svampe, som overføres med såsæden, eller som forekommer i jorden og derfra angriber kulturplanterne. I denne forbindelse drejer det sig om spiresygdomme, rodangreb, stængel-, strå-, blad-, blomster-, frugt- og frøsygdomme, som især fremkaldes af *Tilletia*-, *Urocystis*-, *Ustilago*-, *Septoria*-, *Typhala*-, *Rhynchosporium*-, *Helminthosporium*- og *Fusarium*-arter. Ved blandingspartnerens systemiske virkning beskyttes planterne desuden ofte i længere tid efter bejdningen mod sygdomsfremkaldere, som kan angribe forskellige dele af stænglen, f.eks. ægte meldugsvampe og rustsvampe. Kombinationerne af aktivt stof kan desuden også anvendes som jordbehandlingsmidler mod phytopatogene svampe og virke mod rodangreb og Tracheomykoser, som f.eks. skyldes sygdomsfremkaldere fra slægterne *Pythium*, *Verticillium*, *Phialophora*, *Rhizoctonia*, *Fusarium* og *Thielaviopsis*.

De her omhandlede kombinationer af aktivt stof udviser imidlertid også en fremragende virkning ved direkte applikation på plantedele over jorden over for sygdomsfremkaldere på forskellige kulturplanter, såsom ægte meldugsvampe (*Erysiphe*-, *Uncinula*-, *Sphaerotheca*-, *Podosphaera*-arter, *Leveillula taurica*), rustsvampe, *Venturia*-arter, *Cercospora*-arter, *Alternaria*-arter, *Botry-*

35

0

tis-arter, Phytophthora-arter, Peronospora-arter, Pyricularia oryzae og Pellicularia sasakii.

De aktive stoffer kan omdannes til de gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, pulvere, skum, pastaer, granulater, aerosoler, med aktivt stof imprægnerede naturlige og syntetiske stoffer, finindkapslinger i polymere stoffer og i omhylningsmasser til såsød, desuden til præparater med tændsatser, såsom rygepatroner, -dåser, -spiraler mm. samt ULV-kold- og varmtågepræparater.

10

Sådanne præparater fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de aktive stoffer med strækkemidler, dvs. flydende opløsningsmidler, under tryk stående fortættede gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, dvs. emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumfremkaldende midler. Såfremt der anvendes vand som strækkemidler, kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. På tale som flydende opløsningsmidler kommer først og fremmest aromater, såsom xylen, toluen eller alkyl-naphthalener, chlorerede aromatiske eller chlorerede aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlor-ethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan eller paraffiner, f.eks. jordoliefraktioner, alkoholer, såsom butanol eller glycol samt ethere og estere deraf, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methyloisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dime-
thylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Med fortættede gasformige strækkemidler eller bærestoffer menes sådanne væsker, som er gasformige ved normal temperatur og under normaltryk, f.eks. aerosol-drivgasser, såsom halogencarbonhydrider, samt
30 butan, propan, nitrogen og carbondioxid. På tale som faste bærestoffer kommer f.eks. naturlige stenmelarter, såsom kaoliner, lerjordarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit montmorillonit eller diatomejord, og syntetiske stenmelarter, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. På tale som faste bærestoffer til granulater kommer f.eks. knuste og fraktionerede
35

0 naturlige stenarter, såsom calcit, marmor, pimpsten, sepiolith,
dolomit, samt syntetiske granulater ud fra uorganiske og organi-
ske melarter samt granulater ud fra organisk materiale, såsom
savsmuld, kokosnøddeskaller, majscolber og tobaksstængler. På
5 tale som emulgerings- og/eller skumfremkaldende midler kommer
f.eks. ikke-ionogene og anioniske emulgatorer, såsom polyoxy-
ethylen-fedtsyre-estere, polyoxyethylen-fedtalkohol-ethere,
f.eks. alkylarylpolyglycolethere, alkylsulfonater, alkylsulfa-
ter, arylsulfonater samt proteinhydrolysater. På tale som dis-
10 pergeringsmidler kommer f.eks. lignin-sulfitaffaldslud og me-
thylcellulose.

Der kan i præparaterne anvendes hæftemidler, såsom carb-
oxymethylcellulose, naturlige og syntetiske, pulveriserede, kor-
nede og latexformige polymere, såsom gummi arabicum, polyvinyl-
15 alkohol og polyvinylacetat.

Der kan anvendes farvestoffer, såsom uorganiske pigmen-
ter, f.eks. jernoxid, titanoxid, ferrocyanblåt, og organiske
farvestoffer, såsom alizarin-, azo-, metalphthalocyaninfarve-
stoffer og spornæringsstoffer, såsom salte af jern, mangan,
20 bor, kobber, cobalt, molybden og zink.

Præparaterne indeholder almindeligvis mellem 0,1 og
95 vægt% aktivt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%.

De her omhandlede aktive stoffer kan foreligge i præpa-
raterne eller i de forskellige anvendelsesformer i blanding
25 med andre kendte aktive stoffer, såsom fungicider, bakterici-
der, insekticider, acaricider, nematodicider, herbicider, be-
skyttelsesstoffer mod fugleangreb, vækststoffer, plantenærings-
stoffer og jordstrukturforbedrende midler.

De aktive stoffer kan anvendes som sådanne, i form af
30 deres præparater eller de deraf ved yderligere fortynding til-
beredte anvendelsesformer, såsom brugsfærdige opløsninger, emul-
sioner, suspensioner, pulvere, pastaer og granulater. Anven-
delsen sker på gængs måde, f.eks. ved overhældning, neddykning,
sprøjtning, forstøvning, tågedannelse, fordampning, injicering,
35 opslæmning, påstrykning, pudring, udstrøning, tørbejdsning, fug-

0

tig bejdsning, vådbejdsning, slæmmebejdsning eller inkruster-
ring.

Ved behandlingen af plantedele kan koncentrationerne
af aktivt stof i anvendelsesformerne varierer inden for et
5 større område. Koncentrationerne ligger almindeligvis på mel-
lem 1 og 0,0001 vægt%, fortrinsvis mellem 0,5 og 0,001%.

Ved såsædsbehandling kræves der almindeligvis mængder
af aktivt stof på 0,001 til 50 g pr. kg såsæd, fortrinsvis
0,01 til 10 g.

10 Ved behandling af jorden er det nødvendigt med koncen-
trationer af aktivt stof på 0,00001 til 0,1 vægt%, fortrin-
vis på 0,0001 til 0,02%, på virkestedet.

De følgende anvendelseseksempler tjener til nærmere
belysning af opfindelsen. De eksempelvis i de her omhandlede
15 kombinationer af aktivt stof anvendte aktive stoffer er an-
ført i det følgende:

20

25

30

35

0

Aktivt				
stof nr.	Formel	Betegnelse	Litteratur	
1	Ia	TRIADIMENOL	DE-OS nr. 2.324.010 US-PT nr. 3.952.002	
2	Ib	BITERTANOL	som ved forb. 1	
4	$3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	(kobberoxy- chlorid)	Wegler, loc. cit., s. 47	
5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	FENTINACETAT	Wegler, loc. cit., s. 149	
6	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Hg}-\text{sili-}$ kat	-	Wegler, loc. cit., s. 144	
7	$\left[\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}_3 \\ \\ [\text{CH}_3-\text{COO}] \end{array} \right]^{\oplus}$	DODINE	Wegler, loc. cit., s. 70	
8	IIa	DICHLOFLUANID	Wegler, loc. cit., s. 95	
9	IIb	CAPTAN	Wegler, loc. cit., s. 108	
10	IIc	FOLPET	Wegler, loc. cit., s. 109	

25

30

35

0

Eksempel A

Venturia-test (æble)/protektiv

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycoether

5

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

10

Til afprøvning for protektiv virkning besprøjtes unge planter med præparatet med aktivt stof, indtil de er dråbevåde. Efter tørring af sprøjtelaget inokuleres planterne med en vandig konidiesuspension af fremkalderen af æbleskurv (*Venturia anaequalis*) og forbliver i en inkubationskabine i 1 døgn ved 20°C og 100%'s relativ luftfugtighed.

15

Planterne anbringes derpå i et væksthuse ved 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 70%.

12 dage efter inokulationen foretages der en bedømmelse.

20

Tabel A

Venturia-test (æble)/protektiv

Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på	
2 (BITERTANOL)	0,0001%	44
25 (kendt)		
5 (FENTINACETAT)	0,0001%	62
(kendt)		
4 (kobberoxychlorid)	0,0005%	63
(kendt)		
30 Blanding af 2 og 5	0,0001%	10
(Blandingsforhold 1:1)	+ 0,0001%	
Blanding af 2 og 4	0,0001%	22
(Blandingsforhold 1:5)	+ 0,0005%	

35

0

Eksempel B

Venturia-test (æble)/kurativ

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycoether

5

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat med aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

Til afprøvning for kurativ virkning inokuleres unge planter med en vandig konidiesuspension af fremkalderen af æbleskurv (*Venturia inaequalis*). Planterne forbliver i en inkubationskabine i 1 døgn ved 20°C og 100%'s relativ luftfugtighed og anbringes derpå i et væksthuis. Efter et forud bestemt antal timer besprøjtes planterne med præparatet med aktivt stof, indtil de er dråbevåde.

Planterne anbringes derpå i et væksthuis ved 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 70%.

12 dage efter inokulationen foretages der en bedømmelse.

20

Tabel B

Venturia-test (æble)/kurativ 42 timer

Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på	
2 (BITERTANOL)	0,00006%	70
(kendt)		
7 (DODINE)	0,0003%	89
(kendt)		
Blanding af 2 og 7	0,00006%	35
30 (Blandingsforhold 1:5) +	0,0003%	

35

0

Eksempel C

Septoria nodorum-test (hvede)/såsædsbehandling

De aktive stoffer anvendes som tørbejdsemiddel. De tilberedes ved strækning af det pågældende aktive stof med stempel til en finpulveriseret blanding, som sikrer en jævn fordeling på såsædsoverfladen.

Til bejdsningen rystes den inficerede såsæd i 3 minutter med bejdsemidlet i en lukket glasflaske.

Hveden sås med 2 x 100 korn i en dybde på 1 cm i en standardjord og dyrkes i et væksthuse ved en temperatur på ca. 15°C i udsåningskasser, som dagligt udsættes for lys i 15 timer.

Omtrent 3 uger efter udsåningen foretages der en bedømmelse af planterne for symptomer på Septoriose.

15

Tabel C

Septoria nodorum-test (hvede)/såsædsbehandling

Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i mg/kg såsæd	Syge planter i % af de i alt op- voksede planter
Ubejdset	-	99,4
1 (TRIADIMENOL) (kendt)	200	23,7
2 (BITERTANOL) (kendt)	200	46,2
6 (Methoxyethyl-kviksølv- silicat) (kendt)	17,5 Hg ⁺)	80,2
Blanding af 1 og 6	200 + 17,5 Hg ⁺)	6,7
30 Blanding af 2 og 6	200 + 17,5 Hg ⁺)	7,7

35

+) Note: Som det er almindeligt ved alle kviksølvholdige plantebeskyttelsesmidler, er angivelserne af anvendelsesmængderne baseret på mg kviksølvmetal.

0

Eksempel DFusarium culmorum-test (hvede)/såsædsbehandling

De aktive stoffer anvendes som tørbejdsemiddel. Disse
tilberedes ved strækning af det pågældende aktive stof med
5 stempel til en finpulveriseret blanding, som sikrer en jævn
fordeling på såsædoverfladen.

Til bejdsningen rystes den inficerede såsæd i 3 minut-
ter med bejdsemidlet i en lukket glasflaske.

Hveden sås med 2 x 100 korn i en dybde på 1 cm i en
10 standardjord og dyrkes i et væksthuse ved en temperatur på ca.
18°C i udsåningskasser, som dagligt udsættes for lys i 15 ti-
mer.

Omtrent 3 uger efter udsåningen foretages der en bedøm-
melse af planterne for symptomer.

15

Tabel DFusarium culmorum-test (hvede)/såsædsbehandling

Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i mg/kg såsæd	Syge planter i % af de i alt op- voksede planter
Ubejdset	-	31,5
1 (TRIADIMENOL) (kendt)	200	26,5
4 (kobberoxychlorid) (kendt)	100	28,0
25 Blanding af 1 og 4 (Blandingsforhold 1:0,5)	200 +100	17,0

30

35

Eksempel E

Venturia-test (æble/protektiv.

Præparat, afprøvningsmetode og bedømmelse er som beskrevet i eksempel A.

5 Til påvisning af synergisme mellem de ved dette forsøg anvendte, aktive stoffer, bedømmes resultaterne ved den af R.S. Colby beskrevne metode (Weeds 15, 20-22 (1967), "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicides Combinations"). Det forventede sygdomsangreb (i % i forhold
10 til den ubehandlede kontrol) beregnes efter ligningen

$$E = \frac{X \cdot Y}{100}$$

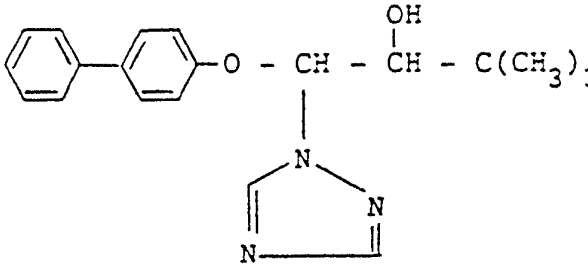
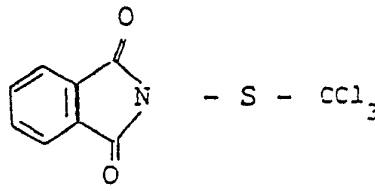
15 I denne ligning betyder X og Y det sygdomsangreb (i % i forhold til den ubehandlede kontrol), som iagttages for de to aktive stoffer, når disse anvendes hver for sig.

Der foreligger synergisme, når den fungicide virkning af kombinationen af aktive stoffer er større end virkningen
20 af stoffer anvendt hver for sig. Dette ytrer sig ved, at det faktisk iagttagne angreb er mindre end værdien E udregnet efter Colby-ligningen.

Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabeller E-1 til
25 E-5.

TABEL E-1

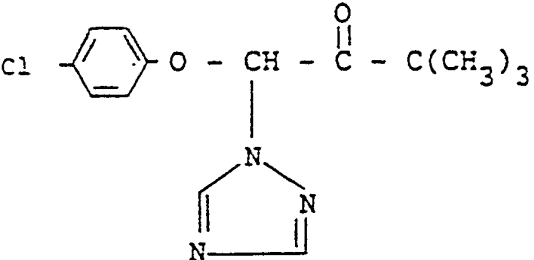
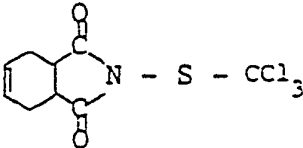
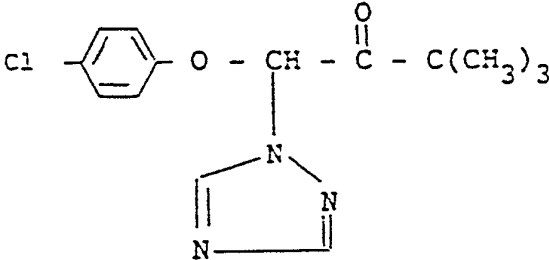
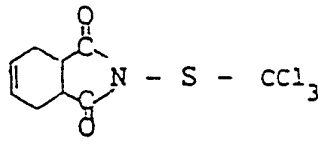
Venturia-test (æble)/protektiv

5		Aktivt stof		Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på	
<u>Kendt:</u>					
10		0,5 ppm	26		
		0,25 ppm	77		
15	(Ib)		2,5 ppm	65	
20	(IIc)				
Kontrol (ubehandlet)			0 ppm	66	
25	<u>Ifølge opfindelsen:</u>		Iagttaget angreb	Forventet angreb*	
30	(Ib)	0,5 ppm	2	17	
	+	+			
	(IIc)	2,5 ppm			
35	(Ib)	0,25 ppm	3	50	
	+	+			
	(IIc)	2,5 ppm			

*) beregnet efter Colby-ligningen

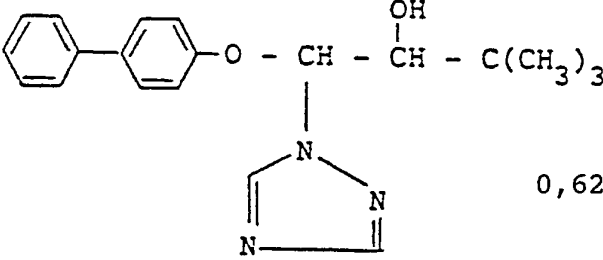
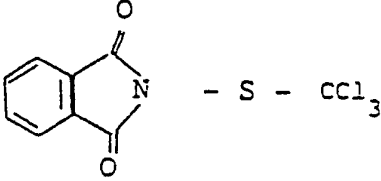
TABEL E-2

Venturia-test (æble)/protektiv

5	Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på	
Kendt fra FR-A 2.332.707:			
10	 <chem>Clc1ccc(OCC(=O)C2=CN=CN2)cc1</chem>	0,5 ppm)	
)	
		+)	21
)	
15	+)	
	 <chem>ClC1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C9=CC=CC=C9C10=CC=CC=C10C11=CC=CC=C11C12=CC=CC=C12C13=CC=CC=C13C14=CC=CC=C14C15=CC=CC=C15C16=CC=CC=C16C17=CC=CC=C17C18=CC=CC=C18C19=CC=CC=C19C20=CC=CC=C20C21=CC=CC=C21C22=CC=CC=C22C23=CC=CC=C23C24=CC=CC=C24C25=CC=CC=C25C26=CC=CC=C26C27=CC=CC=C27C28=CC=CC=C28C29=CC=CC=C29C30=CC=CC=C30C31=CC=CC=C31C32=CC=CC=C32C33=CC=CC=C33C34=CC=CC=C34C35=CC=CC=C35C36=CC=CC=C36C37=CC=CC=C37C38=CC=CC=C38C39=CC=CC=C39C40=CC=CC=C40C41=CC=CC=C41C42=CC=CC=C42C43=CC=CC=C43C44=CC=CC=C44C45=CC=CC=C45C46=CC=CC=C46C47=CC=CC=C47C48=CC=CC=C48C49=CC=CC=C49C50=CC=CC=C50C51=CC=CC=C51C52=CC=CC=C52C53=CC=CC=C53C54=CC=CC=C54C55=CC=CC=C55C56=CC=CC=C56C57=CC=CC=C57C58=CC=CC=C58C59=CC=CC=C59C60=CC=CC=C60C61=CC=CC=C61C62=CC=CC=C62C63=CC=CC=C63C64=CC=CC=C64C65=CC=CC=C65C66=CC=CC=C66C67=CC=CC=C67C68=CC=CC=C68C69=CC=CC=C69C70=CC=CC=C70C71=CC=CC=C71C72=CC=CC=C72C73=CC=CC=C73C74=CC=CC=C74C75=CC=CC=C75C76=CC=CC=C76C77=CC=CC=C77C78=CC=CC=C78C79=CC=CC=C79C80=CC=CC=C80C81=CC=CC=C81C82=CC=CC=C82C83=CC=CC=C83C84=CC=CC=C84C85=CC=CC=C85C86=CC=CC=C86C87=CC=CC=C87C88=CC=CC=C88C89=CC=CC=C89C90=CC=CC=C90C91=CC=CC=C91C92=CC=CC=C92C93=CC=CC=C93C94=CC=CC=C94C95=CC=CC=C95C96=CC=CC=C96C97=CC=CC=C97C98=CC=CC=C98C99=CC=CC=C99C100=CC=CC=C100</chem>	5 ppm)	
20	(IIb)		
25	 <chem>Clc1ccc(OCC(=O)C2=CN=CN2)cc1</chem>	0,2 ppm)	
)	
		+)	41
)	
30	+)	
	 <chem>ClC1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C9=CC=CC=C9C10=CC=CC=C10C11=CC=CC=C11C12=CC=CC=C12C13=CC=CC=C13C14=CC=CC=C14C15=CC=CC=C15C16=CC=CC=C16C17=CC=CC=C17C18=CC=CC=C18C19=CC=CC=C19C20=CC=CC=C20C21=CC=CC=C21C22=CC=CC=C22C23=CC=CC=C23C24=CC=CC=C24C25=CC=CC=C25C26=CC=CC=C26C27=CC=CC=C27C28=CC=CC=C28C29=CC=CC=C29C30=CC=CC=C30C31=CC=CC=C31C32=CC=CC=C32C33=CC=CC=C33C34=CC=CC=C34C35=CC=CC=C35C36=CC=CC=C36C37=CC=CC=C37C38=CC=CC=C38C39=CC=CC=C39C40=CC=CC=C40C41=CC=CC=C41C42=CC=CC=C42C43=CC=CC=C43C44=CC=CC=C44C45=CC=CC=C45C46=CC=CC=C46C47=CC=CC=C47C48=CC=CC=C48C49=CC=CC=C49C50=CC=CC=C50C51=CC=CC=C51C52=CC=CC=C52C53=CC=CC=C53C54=CC=CC=C54C55=CC=CC=C55C56=CC=CC=C56C57=CC=CC=C57C58=CC=CC=C58C59=CC=CC=C59C60=CC=CC=C60C61=CC=CC=C61C62=CC=CC=C62C63=CC=CC=C63C64=CC=CC=C64C65=CC=CC=C65C66=CC=CC=C66C67=CC=CC=C67C68=CC=CC=C68C69=CC=CC=C69C70=CC=CC=C70C71=CC=CC=C71C72=CC=CC=C72C73=CC=CC=C73C74=CC=CC=C74C75=CC=CC=C75C76=CC=CC=C76C77=CC=CC=C77C78=CC=CC=C78C79=CC=CC=C79C80=CC=CC=C80C81=CC=CC=C81C82=CC=CC=C82C83=CC=CC=C83C84=CC=CC=C84C85=CC=CC=C85C86=CC=CC=C86C87=CC=CC=C87C88=CC=CC=C88C89=CC=CC=C89C90=CC=CC=C90C91=CC=CC=C91C92=CC=CC=C92C93=CC=CC=C93C94=CC=CC=C94C95=CC=CC=C95C96=CC=CC=C96C97=CC=CC=C97C98=CC=CC=C98C99=CC=CC=C99C100=CC=CC=C100</chem>	2 ppm)	
30	(IIb)		
	(Kontrol)	0 ppm	93

TABEL E-3

Venturia-test (æble)/protektiv

5		Koncentration af aktivt stof i sprøjtevæsken i ppm	Sygdomsangreb i % af den ubehandlede kontrol								
10	Aktivt stof - (Kontrol)	-	= 100								
15	<u>Kendt:</u>										
20	 (Ib)	0,62	48								
25	 (IIb)	3	36								
30	<u>Ifølge opfindelsen:</u>										
35	<table border="0"> <tr> <td>(Ib)</td> <td rowspan="3">}</td> <td rowspan="3">0,62</td> <td rowspan="3">}</td> <td rowspan="3">11</td> <td rowspan="3">17</td> </tr> <tr> <td>+</td> </tr> <tr> <td>(IIb)</td> </tr> </table>	(Ib)	}	0,62	}	11	17	+	(IIb)		
(Ib)	}	0,62						}	11	17	
+											
(IIb)											

*) Beregnet efter Colby-ligningen

TABEL E-4

Venturia-test (æble)/protektiv

5	Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på
---	-------------	---

Kendt:

10		2,5 ppm
	+	77
15		0,25 ppm
20		

25 Ifølge opfindelsen:

30		2,5 ppm
	+	46
35		0,25 ppm
40		

TABEL E-5

Venturia-test (æble)/protektiv

Aktiv forbindelse	Koncentration af aktivt stof	Sygdomsangreb i %	Sygdomsangreb i % af den ubehandlede kontrol
(Kontrol)	-	72	= 100
2 (BITERTANOL) (kendt)	0.0001%	44	61
5 (FENTINACETAT) (kendt)	0.0001%	62	86
4 (kobberoxychlorid) (kendt)	0.0005%	63	87
Blanding af 2 og 5 (Blandingsforhold 1:1)	0.0001% + 0.0001%	10	<u>Fundet</u> 14 <u>Beregnet*</u> 52
Blanding af 2 og 4 (Blandingsforhold 1:5)	0.0001% + 0.0005%	22	30 53

* Beregnet efter Colby-ligningen

Eksempel F

Uromyces-test (buskbønne)/protektiv

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycolether

5 Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

10 Til afprøvning for protektiv virkning besprøjtes unge planter med præparatet med aktivt stof, indtil de er dråbevåde. Efter tørring af sprøjtelaget inokuleres planterne med en vandig uredosporesuspension af fremkalderen af bønnerust (*Uromyces appendiculatus*) og forbliver i et mørkt fugtekammer i 1 døgn ved 20-22°C og 100%'s relativ luftfugtighed.

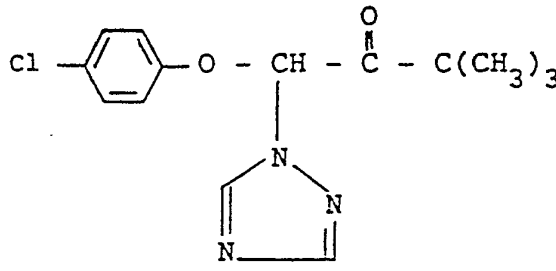
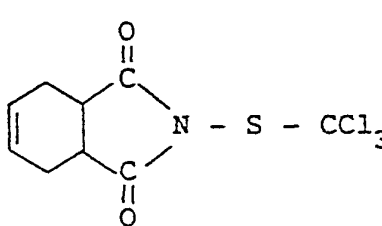
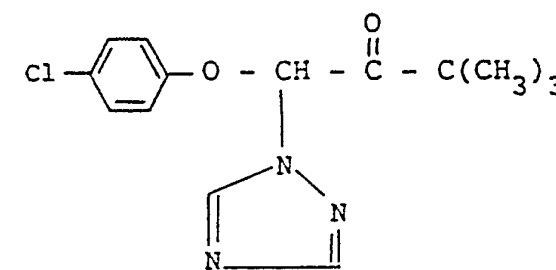
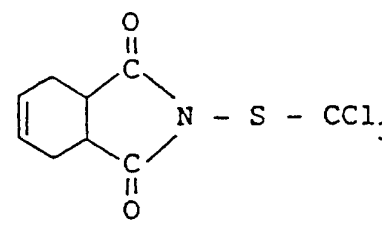
15 Planterne anbringes derpå i 9 døgn under intensiv belysning i et væksthhus ved 20-22°C og en relativ luftfugtighed på 70-80%.

10 dage efter inokulationen foretages der en bedømmelse.

20 Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabel F.

TABEL F

Uromyces-test (buskbønne)/protektiv

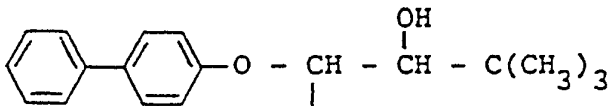
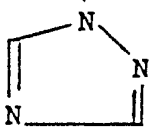
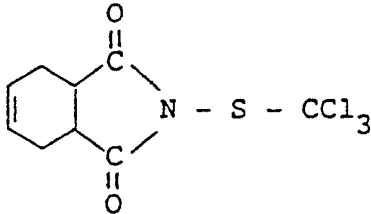
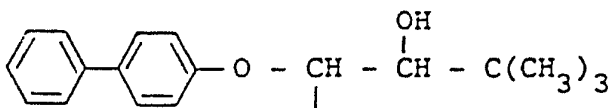
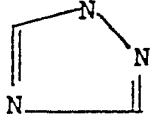
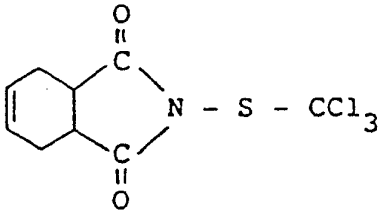
5	Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på	
		0 ppm	100
	- (Kontrol)	0 ppm	100
10	Kendt fra <u>FR-A 2.332.707:</u>		
15		0,2 ppm)	
)	
		+)	40
)	
)	
20	+ .	2 ppm)	
25			
	(IIb)		
30		0,1 ppm)	
)	
		+)	47
)	
)	
35	+ .	1 ppm)	
			
	(IIb)		

TABEL F (fortsat)

Uromyces-test (buskbønne)/protektiv

5 Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på
---------------	---

Ifølge opfindelsen:

10		0,2 ppm)	
)	
15		+)	5
)	
)	
20)	
	+	2 ppm)	
	(Ib)		
25			
30			
	(IIb)		
35		0,1 ppm)	
)	
40		+)	9
)	
)	
45)	
	+	1 ppm)	
	(Ib)		
50			
	(IIb)		

Eksempel F

Uncinula-test (vinstok)/protektiv

Opløsningsmiddel: 4,7 vægtdele acetone

Emulgator: 0,3 vægtdele alkylarylpolyglycoether

5 Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med de anførte mængder opløsningsmiddel og emulgator, og koncentratet fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

10 Til afprøvning for protektiv virkning besprøjtes unge planter med præparatet med aktivt stof, indtil de er dråbevåde. Efter tørring af sprøjtelaget pudres planterne med konidier af svampen *Uncinula necator*.

Planterne anbringes derpå i et væksthuse ved 23-24°C og en relativ luftfugtighed på ca. 75%.

15 14 dage efter inokulationen foretages der en bedømmelse.

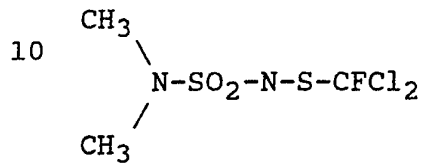
Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabel G.

TABEL G

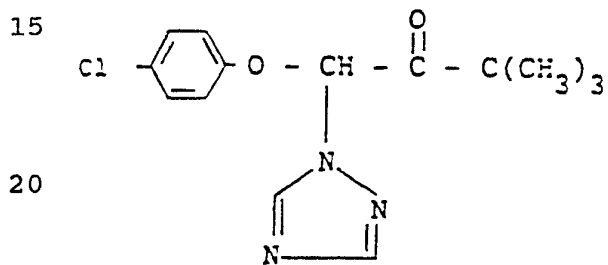
Uncinula-test (vinstok)/protektiv

Angreb i % ved en
koncentration af
aktivt stof på

5 Aktivt stof

Kendt:

1 ppm



+

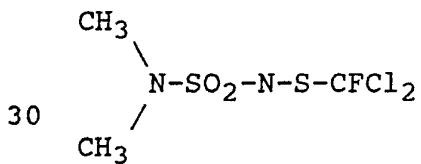
0,1 ppm

} 23

20

Ifølge opfindelsen:

25

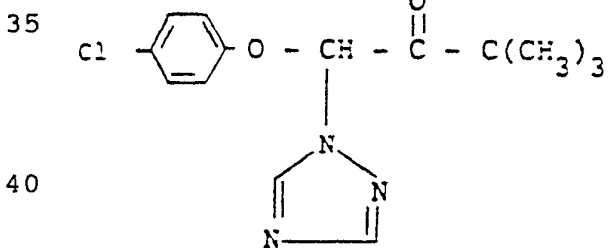


1 ppm

+

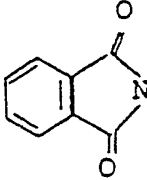
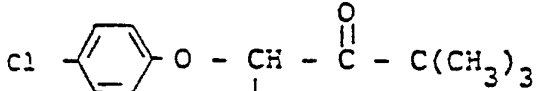
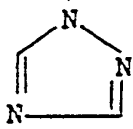
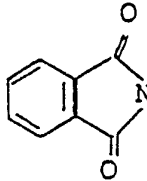
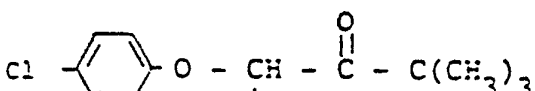
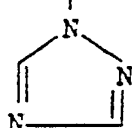
0,1 ppm

} 0



TABEL G (fortsat)

Uncinula-test (vinstok)/protektiv

5	Aktivt stof	Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på
10	<u>Kendt:</u>	
15	 <chem>O=C1NC(=O)c2ccccc12</chem>	1 ppm
20	 <chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1</chem>	+ 0,1 ppm
25	 <chem>C1=NC=CN1</chem>	} 20
30	<u>Ifølge opfindelsen:</u>	
35	 <chem>O=C1NC(=O)c2ccccc12</chem>	1 ppm
40	 <chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1</chem>	+ 0,1 ppm
45	 <chem>C1=NC=CN1</chem>	} 0

Eksempel H

Venturia-test (æble)/kurativ

Til afprøvning for kurativ virkning inokuleres unge planter med en vandig konidiesuspension af fremkalderen af æbleskurv (*Venturia inaequalis*). Planterne forbliver i en inkubationskabine i 1 døgn ved 20°C og 100%'s relativ luftfugtighed og anbringes derpå i et væksthuse. Efter et forud bestemt antal timer besprøjtes planterne med præparatet med aktivt stof, indtil de er dråbevåde.

10 Planterne anbringes derpå i et væksthuse ved 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 70%.

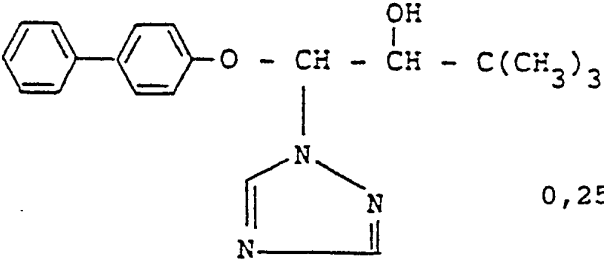
12 dage efter inokulationen foretages der en bedømmelse.

Synergisme påvises som beskrevet i eksempel E.

15 Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabeller H-1, H-2 og H-3.

TABEL H-1

Venturia-test (æble)/kurativ 42 timer

5		Koncentration af aktivt stof i ppm	Sygdomsangreb i % af den ubehandlede kontrol
10	Aktivt stof - (Kontrol)	-	= 100
15	<u>Kendt:</u>		
20	 (Ib)	0,25	53
25	(CH ₃) ₂ N-SO ₂ -N-S-CFCl ₂	1	62
30	(IIa)		
35	<u>Ifølge opfindelsen:</u> (Ib) } + } (IIa) }	0,25 } + } 1 }	<u>Fundet</u> <u>Beregnet*</u> 0 33

*) Beregnet efter Colby-ligningen

TABEL H-2

Venturia-test (æble)/kurativ 42 timer

Aktiv forbindelse	Koncentration af aktivt stof	Sygdomsangreb i %	Sygdomsangreb i % af den ubehandlede kontrol
- (Kontrol)	-	90	= 100
2 (BITERTANOL) (kendt)	0,00006%	70	77
7 (DODINE) (kendt)	0,0003%	89	99
Blanding af 2 og 7 (Blandingsforhold 1:5)	0,00006% + 0,0003%	35	<u>Fundet</u> 39 <u>Beregnet</u> 76

TABEL E-1

Venturia-test (æble)/kurativ 42 timer

		Angreb i % ved en koncentration af aktivt stof på	
5	Aktivt stof		
	2 (BITERTANOL) (kendt)	3,6 ppm	5
10	7 (DODINE) (kendt)	3,6 ppm	57
	Blanding af 2 og 7 (Blandingsforhold 1:5)	0,6 ppm	
		+ <u>3,6 ppm</u>	1
15		3,6 ppm	

Eksempel J

Erysiphe-test (byg/såsådsbehandling)

De aktive stoffer anvendes som tørbejdsemiddel. De tilberedes ved strækning af det pågældende aktive stof med 5 stammel til en finpulveriseret blanding, som sikrer en jævn fordeling på såsådsoverfladen.

Til bejdsningen rystes den inficerede såsåd i 3 minutter med bejdsemidlet i en lukket glasflaske.

Byggen sås med 3 x 12 korn i en dybde på 2 cm i en 10 standardjord. 7 dage efter udsåningen, når de unge planter har udfoldet deres første blad, pudres de med sporer af Erysiphe graminis f. sp. kordei.

Planterne anbringes i et væksthuse ved en temperatur på ca. 20°C og en relativ luftfugtighed på ca. 80% for at 15 begunstige udviklingen af meldugblegner.

Bedømmelser sker 7 dage efter inokuleringen.

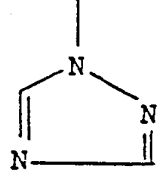
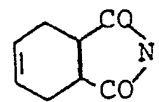
Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabel J.

TABEL J

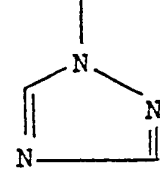
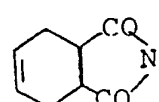
Erysiphe-test (byg)/såsædsbehandling

5	Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i mg/kg såsæd	Sygdomsangreb i % af den ubehandlede kontrol
10	- (Kontrol)	-	= 100

Kendt:

15	<chem>Clc1ccc(OCC(=O)C(C)(C)C)cc1</chem>		
20		750	} 12
	+		
25	 <chem>-S-CCl3</chem>	750	

Ifølge opfindelsen:

30	<chem>Clc1ccc(OCC(O)C(C)(C)C)cc1</chem>		
35		750	} 0
	+		
	 <chem>-S-CCl3</chem>	750	

Eksempel K

Septoria nodorum-test (hvede)/såsædsbehandling

De aktive stoffer anvendes som tørbejdsemiddel. De tilberedes ved strækning af det pågældende aktive stof med sten-
5 mel til en finpulveriseret blanding, som sikrer en jævn fordeling på såsædsoverfladen.

Til bejdsningen rystes den inficerede såsæd i 3 minutter med bejdsemidlet i en lukket glasflaske.

Hveden sås med 2 x 100 korn i en dybde på 1 cm i en
10 standardjord og dyrkes i et væksthuse ved en temperatur på ca. 15°C i udsåningskasser, som dagligt udsættes for lys i 15 timer.

Omtrent 3 uger efter udsåningen foretages der en bedømmelse af planterne for symptomer på Septoriose.

15 Synergisme påvises som beskrevet i eksempel E.

Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabel K.

TABEL K
Septoria nodorum-test (hvede)/såsædsbehandling

Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i mg/kg såsæd	Syge planter i % af de i alt opvoksede planter	Angreb i % af kontrol
Ubejdset (Kontrol)	-	99,4	= 100
1 (TRIADIMENOL) (kendt)	200	23,7	23,8
2 (BITERTANOL) (kendt)	200	46,2	46,4
6 (methoxyethyl-kvik-sølv-silicat) (kendt)	17,5 Hg ⁺	80,2	80,6
Blanding af 1 og 6	200 +17,5 Hg ⁺	6,7	<u>Fundet</u> 6,8 <u>Beregnet</u> 19,2
Blanding af 2 og 6	200 +17,5 Hg ⁺	7,7	<u>Fundet</u> 7,8 <u>Beregnet</u> 37,4

+) Note: Som det er almindeligt ved alle kviksølvholdige plantebeskyttelsesmidler, er angivelserne af anvendelsesmængderne baseret på mg kviksølvmetal.

Eksempel L

Fusarium culmorum-test (hvede)/såsædsbehandling

De aktive stoffer anvendes som tørbejdsemiddel. Disse tilberedes ved strækning af det pågældende aktive stof med
5 stenmel til en finpulveriseret blanding, som sikrer en jævn fordeling på såsædoverfladen.

Til bejdsningen rystes den inficerede såsæd i 3 minutter med bejdsemidlet i en lukket glasflaske.

Hveden sås med 2 x 100 korn i en dybde på 1 cm i en
10 standardjord og dyrkes i et væksthuse ved en temperatur på ca. 18°C i udsåningskasser, som dagligt udsættes for lys i 15 timer.

Omtrent 3 uger efter udsåningen foretages der en bedømmelse af planterne for symptomer.

15 Synergisme påvises som beskrevet i eksempel E.

Aktive stoffer, koncentrationer af aktive stoffer og forsøgsresultater er vist i nedenstående tabel L.

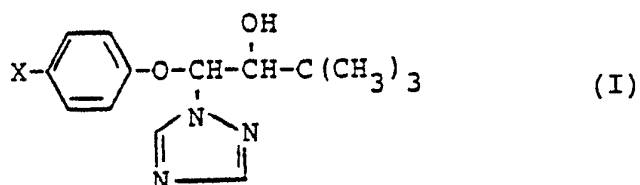
TABEL L
Fusarium culmorum-test (hvede)/såsædsbehandling

Aktivt stof	Anvendt mængde aktivt stof i mg/kg såsæd	Syge planter i % af de i alt opvoksede planter	Angreb i % af kontrol
Ubejdset (Kontrol)	-	31,5	= 100
1 (TRIADIMENOL) (kendt)	200	26,5	84,1
4 (kobberoxychlorid) (kendt)	100	28,0	88,9
Blanding af 1 og 4 (Blandingsforhold 1:0,5)	200 +100	17,0	<u>Fundet</u> 54,0 <u>Beregnet</u> 74,8

P a t e n t k r a v .

1. Fungicid, kendet ved, at det indeholder en kombination af aktive stoffer ud fra 1,2,4-triazolyl-alkanoler med formlen

5



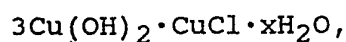
10

hvor X betyder chlor eller phenyl, og

(A) et af følgende tungmetalsalte

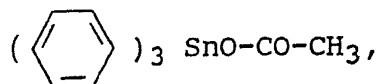
(i) kobberoxychlorid med formlen

15

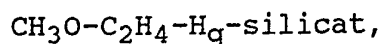


(ii) FENTINACETAT med formlen

20



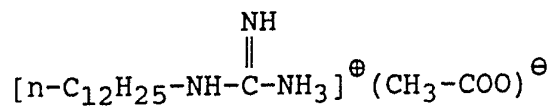
(iii) methoxyethyl-kviksølv-silicat med formlen



25

(B) dodecylguanidinacetat med formlen

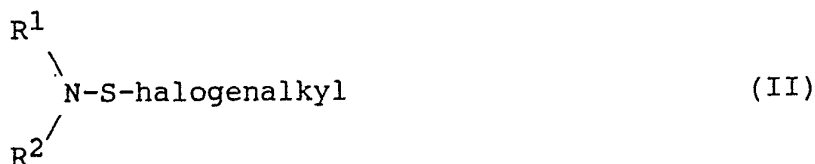
30



eller

(C) et polyhalogenalkylthioderivat med formlen (II)

35

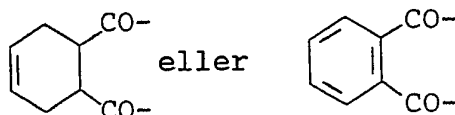


hvor

a) halogenalkyl betyder $-\text{CCl}_2\text{F}$, R^1 betyder dimethyl-
amidosulfonyl, og R^2 betyder phenyl, eller

b) halogenalkyl betyder $-\text{CCl}_3$, og R^1 og R^2 sammen
betyder

5



10 hvorhos vægtforholdet mellem 1,2,4-triazolyl-alkanoler med
formel (I) og de aktive stoffer fra klasserne af aktive
stoffer (A) til (C) ligger mellem 1:0,5 og 1:50.

2. Fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe, k e n-
d e t e g n e t ved, at svampene eller deres omgivelser
behandles med en kombination af aktivt stof ifølge krav 1.

15 3. Anvendelse af kombinationer af aktivt stof ifølge
krav 1 til bekæmpelse af svampe.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af fungicide midler,
k e n d e t e g n e t ved, at en kombination af aktivt
stof ifølge krav 1 blandes med strækkemidler og/eller over-
20 fladeaktive midler.