

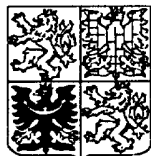
# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 284 834

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3747-92**

(22) Přihlášeno: **18. 12. 92**

(30) Právo přednosti:  
**19. 12. 91 CH 91/03780**

(40) Zveřejněno: **15. 09. 93**  
**(Věstník č. 9/93)**

(47) Uděleno: **25. 01. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 03. 99**  
**(Věstník č. 3/99)**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 01 N 43/54**  
// (A 01 N 43/54,  
**A 01 N 43:653, A 01 N 55:00**)

(73) Majitel patentu:

NOVARTIS AG, Basel, CH;

(72) Původce vynálezu:

Mittermeier Ludwig dr., Freiburg, DE;  
Ruess Wilhelm, Pfeffingen, CH;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7,  
17000;

(54) Název vynálezu:

**Fungicidní dvoukomponentový  
prostředek, použití kombinace účinných  
látek a způsob ničení hub**

(57) Anotace:

Směsi určených triazolových fungicidů (komponenty I) a 4-cyklopropyl-6-methyl-N-fenyl-2-pyrimidinami-  
nu (komponenty II) dosahují synergicky zvýšené akti-  
vity proti napadení houbami v hmotnostním poměru  
I : II odpovídajícím 10 : 1 až 1 : 10. Komponenty I a II  
se mohou používat také jednotlivě bezprostředně po  
sobě na rostlinných kulturách, k zamezení napadení  
houbami. Způsob ničení hub spočívá v tom, že se  
místo napadené nebo ohrožené houbami v libovol-  
ném pořadí nebo současně ošetří fungicidně účin-  
ným množstvím komponenty I a komponenty II podle  
nároku 1, v hmotnostním poměru I : II odpovídajícím  
10 : 1 až 1 : 10.

CZ 284 834 B6

## Fungicidní dvoukomponentový prostředek, použití kombinace účinných látek a způsob ničení hub

### 5 Oblast techniky

Vynález se týká fungicidních dvoukomponentových prostředků se synergicky zvyšovaným účinkem a způsobu použití těchto prostředků při ochraně rostlin.

10

### Dosavadní stav techniky

V posledních letech přišly na trh ve vyšší míře tak zvané inhibitory ergosterin-biosynthesy, tj. přípravky, jejichž fungicidní účinek spočívá v tom, že brání biosynthesi ergosterinu přítomnému v buněčných membránách hub. Fungicidy, které v molekule obsahují 1H-1,2,4-triazolový zbytek, působí zpravidla přitom jako inhibitor 14-C demethylace (=DMI). Dlouholeté nasazení přípravků na bázi triazolu však již místy vedlo ke vzniku houbových kmenů s průkazně redukovanou sensitivitou.

20

### Podstata vynálezu

Fungicidní prostředky podle vynálezu sestávají ze směsi dvou komponent I a II ve fungicidně účinném množství.

25

Komponenta I je inhibitor ergosterin-biosyntézy triazolové řady nebo některá z jeho solí nebo některý z jeho kovových komplexů, zvolená z

30

A) 1-/2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl/-1H-1,2,4-triazolu, obchodní název Propiconazol (reference GB-1 522 657),

35

B) 1-[2-/2-chlor-4-(4-chlorfenoxy)fenyl/4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolu, obchodní název Difenoconazol (reference GB-2 098 607),

40

C)  $\alpha$ -/2-(4-chlorfenyl)ethyl/- $\alpha$ -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu, obchodní název Tebuconazol (reference EP-A-40 345),

45

D) 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-olu, obchodní název Triadimenol (reference DE-OS 23 24 010),

50

E) 1-/3-(2-chlorfenyl)-2-(4-fluorfenyl)oxiran-2-ylmethyl/-1H-1,2,4-triazolu, kódové označení BAS-480-F (reference EP-A-196038),

55

F)  $\alpha$ -(4-chlorfenyl)- $\alpha$ -(1-cyklopropylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu, obchodní název Cyproconazol (reference US-4 664 696),

60

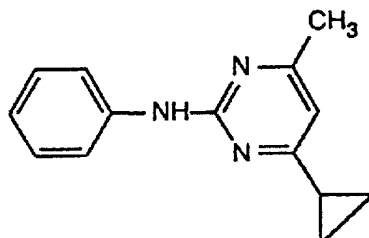
G) 4-(4-chlorfenyl)-2-fenyl-2-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-butyronitrilu, navržený obchodní název Fenbuconazol (reference EP-A-251 775),

65

H)  $\alpha$ -(2-fluorfenyl)- $\alpha$ -(4-fluorfenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu, obchodní název Flutriafol (reference EP-A-15 756),

- J)  $\alpha$ -butal- $\alpha$ -(2,4-dichlorfenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu,  
obchodní název Hexaconazol (reference GB-2 119 653) a
- K) 1-[bis(4-fluorfenyl)methylsilyl/methyl]-1H-1,2,4-triazolu,  
obchodní název Flusilazol (reference US-4 510 136).

Komponentou II je 2-anilinopyrimidin vzorce II



(II)

tedy 4-cyklopropyl-6-methyl-N-fenyl-2-pyrimidinamin, nebo některá z jeho solí nebo některý z jeho kovových komplexů (reference EP-A-310 550).

Z kyselin, které se mohou používat k výrobě solí sloučenin I nebo II, je možné jmenovat:

halogenvodíkové kyseliny, jako kyselinu fluorovodíkovou, kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu bromovodíkovou nebo kyselinu jodovodíkovou jakož i kyselinu sírovou, kyselinu fosforečnou, kyselinu dusičnou a

organické kyseliny jako kyselinu octovou, kyselinu trifluorocetovou, kyselinu trichlorocetovou, kyselinu propionovou, kyselinu glykolovou, kyselinu thiokyanovou, kyselinu mléčnou, kyselinu jantarovou, kyselinu citronovou, kyselinu benzoovou, kyselinu skořicovou, kyselinu oxalovou, kyselinu mravenčí, kyselinu benzensulfonovou, kyselinu p-boluensulfonovou, kyselinu methansulfonovou, kyselinu salicylovou, kyselinu p-aminosalicylovou, kyselinu 2-fenoxybenzoovou, kyselinu 2-acetoxybenzoovou nebo kyselinu 1,2-naftalen-disulfonovou.

Název sole zahrnuje také kovové komplexy obou bazických komponent I a II. Tyto komplexy se mohou volitelně týkat jen jedné komponenty nebo také nezávisle obou komponent. Nechají se také vyrobit kovové komplexy, které obě účinné látky I a II spolu spojují v jeden smíchaný komplex.

Kovové komplexy sestávají ze základní organické molekuly a anorganické nebo organické kovové sole, například halogenidů, dusičnanů, síranů, fosforečnanů, acetátů, trifluoracetátů, trichloracetátů, propionátů, vinanů, sulfonátů, salicylátů, benzoátů atd. prvků druhé hlavní skupiny jako vápníku a hořčíku a třetí a čtvrté hlavní skupiny jako hliníku, cínu nebo olova jakož i první až osmé vedlejší skupiny, jako chromu, manganu, železa, kobaltu, niklu, mědi, zinku a tak dále. Výhodné jsou prvky vedlejší skupin 4. Periody. Kovy mohou při tom být v různých mocenstvích. Kovové komplexy mohou vznikat jednojaderné nebo vícejaderné, tj. mohou obsahovat jednu nebo několik molekulových částic jako ligandy, jako asi při dříve zmíněných směsných komplexech z triazolových komponent I a anilinopyrimidinu II.

Triazolové komponenty I mohou být přítomné ve stereoisomerních formách nebo jako racemáty. Zatím co komponent IC a IG až IJ mohou tvořit dva stereoisomery, jsou pro ostatní komponenty IA (Propiconazol), IB (Difenoconazol), ID (Triadimenol), IE (BAS 480-F) a IF (Cyproconazol) vždy možné čtyři stereoisomery. Různé stereoisomerní formy jednoho přípravku mohou mít různé fungicidní účinky. U Propiconazolu například jsou výhodné oba cisisomery, tj. ony

enantiomery, u kterých triazolymethylová skupina a propylová skupina stojí na stejné straně dioxolanového kruhu. U BAS-480-F je výhodný 2RS,3SR-enantiomer.

5 V praxi se mohou účinné látky I a II výhodně nasazovat jako vodné báze a ve formě racemátů, ke kterým se mohou také přidávat další agrárchemické aktivní substance jako insekticidy, akaricidy, nematocidy, herbicidy, regulátory růstu a hnojiva, zejména však další mikrobicidy.

10 V posledních letech přišly na trh ve vyšší míře tak zvané inhibitory ergosterin-biosynthesy, tj. přípravky jejichž fungicidní účinek spočívá v tom, že brání biosynthesi ergosterinu přítomnému v buněčných membránách hub. Fungicidy, které v molekule obsahují 1H-1,2,4-triazolový zbytek, působí zpravidla při tom jako inhibitor 14-C demethylace (=DMI). Dlouholeté nasazení přípravků na bázi triazolu však již místy vedlo ke vzniku houbových kmenů s průkazně redukovanou sensitivitou.

15 Nyní se překvapivě ukázalo, že směsi komponent I s anilinopyrimidinem II ve svém fungicidním účinku vyvíjejí nejen aditivní účinek, ale značně synergicky zvýšený účinek i u houbových isolátů, které získaly redukovanou sensitivitu na triazolové fungicidy.

20 Předložený vynález představuje proto zcela podstatné obohacení techniky.

25 Předmětem vynálezu je vedle dvoukomponentové směsi také způsob potírání hub, který spočívá v ošetření houbami napadeného nebo houbami ohroženého místa v libovolném pořadí nebo současně a) některou z komponent I nebo její (kovovou) solí a b) účinnou látkou vzorce II nebo její solí, přičemž se sole mohou také volit tak, že se obě účinné látky váží na jeden kyselinový zbytek, nebo v případě kovového komplexu, na jeden centrální kovový kation.

30 Příznivé směsné poměry obou účinných látek jsou I:II = 10:1 až 1:10, výhodně I:II = 6:1 až 1:6. V mnoha případech jsou výhodné směsi, u kterých směsný poměr aktivních substancí I:II je 1:1 až 1:6, například 2:5, 1:3, 1:4 nebo 1:6.

35 Směsi účinných látek I+II podle vynálezu mají velmi výhodné kurativní, preventivní a systemické fungicidní vlastnosti k ochraně kulturních rostlin. Předloženými směsmi účinných látek se mohou u rostlin nebo částí rostlin (plodů, květů, lupení, lodyh, hlíz, kořenů) různých užitkových kultur vznikající mikroorganismy tlumit nebo zničit, přičemž i později přirůstající části rostlin růstávají před mikroorganismy tohoto druhu chráněné. To se také týká zejména mikroorganismů, které proti fungicidům triazolové třídy vyvinuly redukovanou sensitivitu.

40 Směsi účinných látek jsou účinné vůči fytopathogenním houbám náležejícím k následujícím třídám: Ascomycetám (například *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Umsinula*); Basidiomycetám (například rodu *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Puccinia*); Fungi imperfecti (například *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Sertoria*, *Cercospora*, *Alternaria* a zejména *Pseudocercospora herpotrichoides*). Směsi účinných látek působí systemicky. Mohou se také používat jako mořidla k ošetřování osiva (plodů, hlíz, zrn) a rostlinných sazenic k ochraně před houbovými infekcemi jakož i před fytopathogenními houbami nacházejícími se v půdě. 45 Směsi účinných látek podle vynálezu se vyznačují zvláště dobrou snášenlivostí k rostlinám a svou vlivností k okolí.

50 Jako kultury pro sem patřící indikační oblasti platí v rámci tohoto vynálezu například následující druhy rostlin: obilí: pšenice, ječmen, žito, oves, rýže, čirok a příbuzné); řepa (cukrová řepa a krmná řepa); jádrové ovoce, peckové ovoce, bobulové ovoce: (jablka, hrušky, švestky, broskve, mandle, třešně, jahody, maliny a ostružiny); luštěniny: (boby, čočka, hrách, soja); olejové kultury: (řepka, hořčice, mák, olivy, slunečnice, kokos, ricinus, kakao, podzemnice olejná); okurkové rostliny: (dýně, okurky, melouny); vláknité rostliny: (bavlna, len, konopí, juta); citrusové plody: (pomeranče, citrony, grapefruity, mandariny); druhy zeleniny: (špenát,

hlávkový salát, chřest, kapusta, mrkev, cibule, toматы, brambory, paprika); vavřínové rostliny: (avokado, cinnamonum, kafr) nebo rostliny jako kukuřice, tabák, ořechy, káva, cukrová třtina, čaj, vinná réva, chmel, banánovník a rostliny přírodního kaučuku jakož i ozdobné rostliny (květy, křoviny, listnaté stromy a jehličnaté stromy jako koniféry). Tento výpočet však nepředstavuje omezení.

Směsi účinných látek I a II se obvykle používají ve formě složenin. Účinná látka I a účinná látka vzorce II se mohou dávat současně, mohou se však také dávat jedna po druhé týž den na ošetřovanou plochu nebo na rostliny, spolu s popřípadě dalšími, v přípravkové technice obvyklými nosiči, tensidy nebo jinými přísadami, které jsou potřebné pro aplikaci.

Vhodné nosiče a přísady mohou být pevné nebo kapalné a odpovídají látkám sloužícím účelně v přípravkové technice, jako například přírodní nebo regenerované minerální látky, rozpouštědla, dispergační prostředky, smáčecí prostředky, prostředky zvyšující přilnavost, zahušťovací prostředky, pojidla nebo hnojiva.

Výhodný způsob nanášení směsi účinných látek, která obsahuje alespoň jednu z těchto účinných látek I a II, je nanášení na nadzemní části rostlin, především na listoví (listová aplikace). Počet aplikací a použité množství se řídí podle biologických a klimatických životních podmínek pro původce nákazy. Účinné látky se však také mohou do rostliny dostat přes půdu kořeny (systemický účinek) tím, že se stanoviště rostliny pokropí kapalným přípravkem nebo se substance do půdy vnesou v pevné formě, například ve formě granulátu (půdní aplikace). Sloučeniny I a II se také mohou nanášet na zrna semen (povlékání), tím, že se zrna buď postupně napojí v kapalném přípravku účinné látky, nebo se posypou kombinovaným vlhkým nebo suchým přípravkem. Mimo to jsou ve zvláštních případech u rostlin možné další druhy aplikace, například ošetření pupenů nebo zárodků plodů.

Sloučeniny kombinace se nasazují při tom v nezměněné formě nebo výhodně spolu s pomocnými prostředky obvyklými v přípravkové technice a zpracovávají se proto například na emulsní koncentráty, roztíratelné pasty, přímo stříkatelné nebo zředitelné roztoky, zředitelné emulze, postřikové prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, kapslováním v například polymerních látkách. Postupy při použití jako postřikování, rozprašování, poprašování, rozptylování, potírání nebo lití se volí stejně jako druh prostředku podle požadovaných cílů a podle daných poměrů. Příznivá množství směsi účinných látek jsou obecně kolem 50 g až 2 kg/ha, zejména 100 g až 1000 g/ha, zvláště výhodně 250 g až 850 g/ha aktivní substance.

Přípravky se vyrábějí známým způsobem, například důkladným smícháním a/nebo rozemletím účinných látek s nastavovacími, jako například s rozpouštědly, pevnými nosnými látkami a popřípadě s povrchově aktivními látkami (tensidy).

Jako rozpouštědla mohou přicházet v úvahu: aromatické uhlovodíky, zejména frakce C<sub>8</sub> až C<sub>12</sub>, jako například xylenové směsi, nebo substituované naftaleny, estery kyseliny ftalové jako dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky jako cyklohexan nebo parafíny, alkoholy a glykoly jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethyl-ether nebo ethylenglykolmonoethylether, ketony jako cyklohexanon, silně polární rozpouštědla jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje jako epoxidovaný olej z kokosových ořechů nebo sojový olej; nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se zpravidla používají přírodní kamenné moučky, jako kalcit, talek, kaolín, montmorillonit nebo attapulgit. Ke zlepšení fyzikálních vlastností se také mohou přidávat vysoce dispersní kyselina křemičitá nebo vysoce dispersní nasáklivé polymery. Jako zrněné, adsorpční nosiče granulátů přicházejí v úvahu poresní typy jako například pemza, zlomky cihel, sepiolit nebo bentonit, jako nesorpční nosné

materiály například kalcit nebo písek. Mimo to se může požívat velký počet předgranulovaných materiálů anorganického nebo organického původu jako zejména dolomit nebo rozmělněné zbytky rostlin.

- 5 Jako povrchově aktivní sloučeniny přicházejí v úvahu vždy podle druhu účinných látek I a II neionogenní, kationaktivní a/nebo anionaktivní tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a smáčecími vlastnostmi.

Ve formulační technice používané tensidy jsou mimo jiné uvedené v následujících publikacích:

- 10 - „Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual“ Mc Publishing Corp., Glen Roc, New Jersey, 1988.
- 15 - M. and J. Ash, „Encyclopedia of Surfactants“, Vol. I–III, Chemical Publishing Co., New York, 1980–1981.

Zvláště výhodné, aplikaci podporující přídavné látky jsou dále přírodní nebo syntetické fosfolipidy z řady kefalinů a lecitinů, jako například fosfatidylethanolamin, fosfatidylserin, fosfatidylglycerin, lysolecitin.

- 20 Agrochemické přípravky obsahují zpravidla 0,1 až 99 %, zejména 0,1 až 95 % účinné látky I, 99,9 % až 1 %, zejména 99,9 až 5 % pevné nebo kapalné přídavné látky a 0 až 25 %, zejména 0,1 až 25 % tensidu.

- 25 Zatím co obchodní zboží jsou spíše koncentrované prostředky, používá spotřebitel zpravidla prostředky zředěné.

(Agro)chemické prostředky tohoto druhu jsou součástí předloženého vynálezu.

- 30 Následující příklady slouží k ilustraci vynálezu, přičemž „účinná látka“ znamená směs sloučeniny I a sloučeniny II v určeném směsném poměru. Uváděnými procenty jsou (stejně jako jinde v tomto textu, není-li uvedeno jinak) procenta hmotností.

### 35 Příklady provedení vynálezu

Postřikový prášek	a)	b)	c)
účinná látka I:II = 2:3 (a), 1:1 (b), 1:6 (c)/	25 %	50 %	75 %
40 Na–ligninsulfonát	5 %	5 %	-
Na–laurylsulfát	3 %	-	5 %
Na–diisobutylnaftalensulfonát	-	6 %	10 %
oktylfenolpolyethylenglykoether	-	2 %	-
(7-8 mmol ethylenoxid)	5 %	10 %	10 %
45 kaolin	62 %	27 %	-

Účinná látka se s přídavnými látkami dobře smíchá a ve vhodném mlýně se dobře rozemele. Získá se postřikový prášek, který se vodou zředí na suspensi požadované koncentrace.

### 50 Emulsní koncentrát

účinná látka (I:II = 2:5)	10 %
oktylfenolpolyethylenglykoether	3 %
(4-5 mol ethylenoxid)	

	Ca–dodecylbenzensulfonát	3 %
	polyglykoether ricinového oleje (35 mol ethylenoxid)	4 %
	cyklohexanon	30 %
5	xylénová směs	50 %

Z tohoto koncentrátu se zředěním vodou mohou připravit emulze každého požadovaného zředění, které je možné nasadit při ochraně rostlin.

10	Popraše	a)	b)	c)
	účinná látka I:II = 1:4 (a); 1:5 (b) a 1:1 (c)/ talek	5 % 95 %	6 % -	4 % -
	kaolin	-	94 %	-
15	kamenná moučka	-	-	96 %

Získá se popraš připravená k použití tím, že se účinná látka smíchá s nosičem a ve vhodném mlýně se rozemele. Tyto prášky je možno používat k suchému moření osiva.

20	Extrudovaný granulát	
	účinná látka (I:II = 2:3)	15 %
	Na–ligninsulfonát	2 %
	karboxymethylcelulosa	1 %
25	kaolin	82 %

Účinná látka se smíchá s přídatnými látkami, rozemele se a ovlhčí se vodou. Tato směs se extrahuje a pak se suší v proudu vzduchu.

30	Obalovaný granulát	
	účinná látka (I:II = 3:5)	8 %
	polyethylenglykol (MG 200)	3 %
	kaolin	89 %
35	(MG = molekulová hmotnost)	

Jemně umletá účinná látka se v míchačce stejnoměrně nanese na kaolin ovlhčený polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získají bezprašné obalované granuláty.

40	Suspensní koncentrát	
	účinná látka (I:II = 3:7)	40 %
	propylenglykol	10 %
	nonylfenolpolyethylenglykoether (15 mol Et–oxid)	6 %
45	Na–ligninsulfonát	10 %
	karboxymethylcelulosa	1 %
	silikonový olej (ve formě 75% vodné emulze)	1 %
50	voda	32 %

Jemně rozemletá účinná látka se dobře smíchá s přídatnými látkami. Získá se tak suspensní koncentrát, ze kterého se mohou zředěním vodou připravit suspence každého požadovaného

zředění. Těmito zředěninami se mohou žijící rostliny jakož i sazenice ošetřit postříkem, politím nebo ponořením a chránit před napadnutím mikroorganismy.

Biologické příklady

- 5 Synergický efekt u fungicidů vzniká vždy, když fungicidní účinek kombinace účinných látek je větší než součet účinků jednotlivě aplikovaných účinných látek. Očekávaný účinek E pro danou kombinaci účinných látek, například dvou fungicidů, je dána tak zvaným COLBY-ho vzorcem a může se vypočítat následovně (COLBY, LR „Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations“, Weeds 15, str. 20-22, 1967), (LIMPEL nad al., 1962 „Weeds control by certain combinations“, Proc. NEWCL, sv. 16, pp. 48-53):

(g a.s./ha = gram aktivní substance na hektar)

X = % účinku fungicidem I při p g as/ha

15 Y = % účinku fungicidem II při q g as/ha

E = očekávaný účinek fungicidů I+II při p+q g as/ha použitého množství (aditivní účinek),

potom je podle Colby-ho: 
$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

- 20 Když je skutečně pozorovaný účinek (O) větší než očekávaný, tak je kombinace ve svém účinku nadaditivní, tj. je efekt synergický.

Příklady fungicidních testů směsí podle vynálezu

25

Příklad 1: Účinek na „padlí“ na ozimé pšenici

- Metoda: V květináčích průměru 16 cm se ve skleníku vypěstuje cca 20 rostlin ozimé pšenice druhu „Bernina“ při 20 °C a 60% relativní vlhkosti vzduchu během 12 hodin přes den popřípadě při 16 °C a 80% relativní vlhkosti vzduchu během noci. Na začátku odnožování (EC 21) se rostliny inokulují izolátem *Erysiphe graminis* f.sp. *tritici*, co vykáže redukovanou sensitivitu proti DMI-fungicidům.

- 35 Tři dny po inokulaci se aplikuje jednotlivá účinná látka popřípadě fungicidní směs jako vodná suspence postříkem za polních podmínek s množstvím vody 500 l/ha. Čtyři dny, popřípadě 11 dnů po aplikaci se určí změna napadení na listové ploše přítomné při inokulaci (vyhodnocení primárního napadení). Každý z 15 pokusů se 3 krát opakuje.

Nasazují se množství uvedená v tabulkách 1a a 2a.

40

Se směsemi sestávajícími z IA (= Propiconazol) a II se dosáhne následujících výsledků:



Tabulka 1a:

Vyhodnocení 7 dnů po začátku pokusu (účinná látka IA = Propiconazol)

Pokus číslo	g Aktivní substance/ha		Napadení houbami v %	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinná látka I	účinná látka II			
1 (kontrola)	-	-	38	-	-
2	25	-	35	-	8
3	50	-	24	-	37
4	125	-	3	-	92
5	-	25	30	-	21
6	-	50	15	-	61
7	-	125	10	-	74
8	-	750	7	-	82
9	25	25	16	27	58
10	25	50	11	64	71
11	25	125	4	76	89
12	50	25	10	50	74
13	50	50	4	75	90
14	50	125	5	84	87
15	125	25	2	94	95

5

Tabulka 1b:

Vyhodnocení 14 dnů po začátku pokusu (účinná látka IA = Propiconazol)

10

Pokus číslo	g Aktivní substance/ha		Napadení houbami v %	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinná látka I	účinná látka II			
1 (kontrola)	-	-	83	-	-
2	25	-	85	-	2
3	50	-	68	-	18
4	125	-	14	-	83
5	-	25	78	-	6
6	-	50	80	-	4
7	-	125	55	-	34
8	-	750	3	-	96
9	25	25	73	5	12
10	25	50	78	1	6
11	25	125	33	33	60
12	50	25	53	23	36
13	50	50	37	21	55
14	50	125	40	46	52
15	125	25	7	84	92

Jak je zřejmé, nastává jak po 7, tak také po 14 dnech při zcela různých směsných poměrech u pokusů č. 9 až č. 15 synergicky stoupající fungicidní účinek.

## Příklad 2: Účinek „Septoria nodorum“ (pšenice)

Metoda: Septoria nodorum se 2 týdny pěstuje na Petriho miskách s agorovou živnou půdou sestávající z 1 g sušeného droždí, 20 g pšeničné mouky a 20 g agaru pro litr. Vody. K tvorbě spor se houba dá do sklenice naplněné pšeničným osivem a při 8 °C se 4 týdny inkubuje (simulace 16 hodin-den). Vzniklé spory se pak vypláchnou vodou a po filtraci se upraví na koncentraci 10 000 spor na mililitr (koncentrace v mikrotitro-destičkách).

Pro měření aktivity fungicidů a směsí fungicidů se použijí mikrotitrové destičky s 96 rourkami. Každá trubička se Hamiltonovou pipetou naplní 180 µl živného média PDB („Potato Dextrose Broth“), které obsahuje 10 000 spor/ml a 200 ppm streptomycin sulfátu k zabránění infekce bakteriemi. Potom se každá trubička doplní 20 µl příslušně zředěného roztoku fungicidu. Mikrotitrové destičky se pak na 7 dnů v temnu při 20 °C inkubují. Každá koncentrace se 10 krát opakuje. Vyhodnocení růstu hub každého vzorku se provádí fotometricky při 595 nm, načež se vypočítá aktivita každého vzorku fungicidu podle COLBY-ho.

Tabulka 2a: (účinná látka IF = Cyproconazol)

Pokus číslo	mg Aktivní substance/l		Poměr I:II	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinná látka IF	účinná látka II			
1	0,02	-		-	0
2	0,05	-		-	0
3	0,1	-		-	0
4	0,2	-		-	0
5	0,3	-		-	10
6	-	0,01		-	19
7	-	0,02		-	26
8	-	0,1		-	38
9	-	0,3		-	45
10	0,02	0,01	2:1	19	22
11	0,1	0,01	10:1	19	28
12	0,3	0,01	30:1	27,1	31
13	0,05	0,02	5:2	26	29
14	0,1	0,02	5:1	26	33
15	0,2	0,02	10:1	26	32
16	0,1	0,1	1:1	38	43
17	0,2	0,1	2:1	38	46
18	0,3	0,1	3:1	44,2	47
19	0,05	0,3	1:6	45	52
20	0,1	0,3	1:3	45	52
21	0,3	0,3	1:1	50,5	60

Tabulka 2b: (účinná látka IJ = Hexaconazol)

Pokus číslo	mg Aktivní substance/l		Poměr I:II	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinná látka IJ	účinná látka II			
1	0,01	-		-	0
2	0,02	-		-	1
3	0,03	-		-	8
4	0,05	-		-	16
5	0,1	-		-	38
6	0,5	-		-	89
7		0,01		-	8
8		0,02		-	34
9		0,03		-	41
10		0,05		-	51
11		0,1		-	63
12		0,3		-	73
13		0,5		-	78
14	0,01	0,01	1:1	8	52
15	0,03	0,01	3:1	15,36	44
16	0,05	0,01	5:1	22,72	56
17	0,1	0,01	10:1	42,96	60
18	0,5	0,01	50:1	89,88	93
19	0,02	0,02	1:1	34,66	71
20	0,01	0,03	1:3	41	73
21	0,01	0,05	1:5	51	80
22	0,01	0,1	1:10	63	82
23	0,02	0,1	1:5	63,37	85
24	0,03	0,3	1:10	75,16	89
25	0,5	0,5	1:1	97,58	100

5 Jak vyplývá z tabulek 2a a 2b, může se účinek aktivní substance II značně zvýšit přidávkem stop triazolu, které samy nevyvíjejí žádný účinek.

### Příklad 3: Účinek proti Drechslera teres

10 Metoda: Kmen Drechslera teres se 3 týdny pěstuje při 17-21 °C na agaru V8 (uměle 16 hodin-  
den). Spory se propláchnou sterilní vodou a po filtraci se upraví na koncentraci 10 000 spor/ml.  
Použije se mikrotitrové misky s 96 trubičkami. Každá trubička se naplní 180 µl živného  
15 media SMB („Sabonrand Maltose Broth“) obsahujícího 10 000 spor/ml a 200 ppm streptomycin-  
sulfátu. Plnění se provede Hamiltonovou pipetou. K tomu se dá vždy 20 µl zkoušeného roztoku  
fungicidu. Destičky se inkubují 5 dnů při 20 °C v temnu.

Po této periodě se fotometricky při 595 nm měří absorpce každé trubičky a z toho se vyvodí  
aktivita. Každá koncentrace se zkouší v 10 opakováních.

Tabulka 3a: účinná látka IC = Tebuconazol)

Pokus číslo	mg Aktivní substance/l		Poměr I:II	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinná látka IC	účinná látka II			
1	0,01	-			0
2	0,02	-			0
3	0,05	-			0
4	-	0,007			6
5	-	0,01			28
6	-	0,02			54
7	-	0,03			49
8	0,05	0,007	10:7	11	16
9	0,05	0,01	5:1	44	47
10	0,01	0,02	1:2	32	48
11	0,02	0,02	1:1	31	70
12	0,05	0,02	5:2	31	36
13	0,02	0,03	2:3	53	77
14	0,05	0,03	5:3	53	71

5 Tabulka 3b: (účinná látka IF = Cyproconazol)

Pokus číslo	mg Aktivní substance/l		Poměr I:II	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinné látky IF	účinné látky II			
1	0,005	-		-	0
2	0,01	-		-	0
3	0,02	-		-	0
4	-	0,03		-	49
5	0,005	0,03	1:6	49	57
6	0,01	0,03	1:3	49	57
7	0,02	0,03	2:3	49	64

Příklad 4: Účinek proti *Alternaria solani*

10

Metoda: Kmen *Alternaria* se po dobu jednoho týdne v temnu kultivuje na 20% agaru V8 při 22 °C.

15

Ke zkoušce fungicidní aktivity se do agaru V8 zapracují odstupňované koncentrace účinné látky a na povrchu se v Petriho miskách inokuluje *A. solani*. Každá koncentrace se opakuje čtyřikrát. Po 7 dnech se stanoví radiální vzrůst houby popřípadě její potlačení.

Tabulka 4a: (účinná látka IJ = Hexaconazol)

Pokus číslo	mg Aktivní substance/l		Poměr I:II	E % účinku vypočteno (COLBY)	O % účinku nalezeno
	účinná látka IJ	účinná látka II			
1	0,005	-			0
2	0,01	-			0
3	0,02	-			1,3
4	-	0,001			0
5	-	0,002			0
6	-	0,1			73,8
7	-	0,5			76,3
8	-	1,0			75,0
9	0,01	0,001	10:1	0	1,4
10	0,02	0,001	20:1	1,3	12,5
11	0,02	0,002	10:1	1,3	4,7
12	0,005	0,1	1:20	73,8	80
13	0,02	0,5	1:25	76,6	85
14	0,02	1,0	1:50	75,3	93

5 Stejných značně stoupajících účinků se dosáhlo také s ostatními triazolovými deriváty ve směsi s 4-cyklopropyl-6-methyl-N-fenyl-2-pyrimidinanem.

Výhodné směsné poměry (ve hmotnostních množstvích) jsou v těchto případech:

10 IB:II = 3:1 až 1:8                      IG:II = 3:1 až 1:12  
 IC:II = 2:1 až 1:6                      IH:II = 3:1 až 1:8  
 ID:II = 5:1 až 1:5                      IJ:II = 5:1 až 1:10  
 IE:II = 2:1 až 1:8                      IK:II = 2:1 až 1:8  
 IF:II = 5:1 až 1:10

15 Těchto značných zvýšení účinku se dosáhne nejen u druhů padlí, ale i u nemocí rží a strupovitých nemocí, lámavosti obilnin, septoriosy (například Septoria nebo hnědé skvrnitosti), plísně šedé a jiných patogenů.

20

## PATENTOVÉ NÁROKY

25 1. Fungicidní dvoukomponentový prostředek na bázi inhibitoru ergosterin-biosyntézy triazolové řady jako komponenty I a derivátu 2-anilinopyrimidinu jako komponenty II, vyznačující se tím, že komponenta I je zvolena z

30 A) 1-/2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl-1H-1,2,4-triazolu,

B) 1-[2-/2-chlor-4-(4-chlorfenoxy)fenyl/4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazolu,

C)  $\alpha$ -/2-(4-chlorfenyl)ethyl- $\alpha$ -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu,

35

D) 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-olu,

E) 1-3-(2-chlorfenyl)-2-(4-fluorfenyl)oxiran-2-ylmethyl/-1H-1,2,4-triazolu,

F)  $\alpha$ -(4-chlorfenyl)- $\alpha$ -(1-cyklopropylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu,

5 G) 4-(4-chlorfenyl)-2-fenyl-2-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-butyronitrilu,

H)  $\alpha$ -(2-fluorfenyl)- $\alpha$ -(4-fluorfenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu,

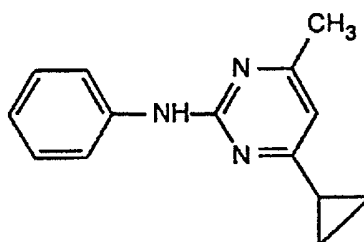
J)  $\alpha$ -butyl- $\alpha$ -(2,4-dichlorfenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanolu a

10

K) 1-[/bis(4-fluorfenyl)methylsilyl/methyl]-1H-1,2,4-triazolu,

nebo některé z jejich solí nebo kovových komplexů, a že komponenta II je 4-cyklopropyl-6-methyl-N-fenyl-2-pyrimidinamin vzorce II

15



(II)

nebo některá z jeho solí nebo kovových komplexů, a hmotnostní poměr I:II odpovídá 10:1 až 1:10.

20

2. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hmotnostní poměr I:II odpovídá 6:1 až 1:6.

25

3. Prostředek podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že hmotnostní poměr I:II odpovídá 1:1 až 1:6.

4. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako komponenta I používá Propiconazol, sloučenina IA.

30

5. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako komponenta I používá Tebuconazol, sloučenina IC.

6. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako komponenta I používá Cyproconazol, sloučenina IF.

35

7. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako komponenta I používá Hexaconazol, sloučenina IJ.

40

8. Použití kombinace účinných látek podle nároku 1 k ničení hub nebo k zamezení napadení houbami.

9. Způsob ničení hub, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se místo napadené nebo ohrožené houbami v libovolném pořadí nebo současně ošetří fungicidně účinným množstvím každé z komponent I a komponent II podle nároku 1, v hmotnostním poměru I:II odpovídajícím 10:1 až 1:10.

45

10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se nasadí komponenta IA, Propiconazol, ve fungicidně účinném množství, přičemž hmotnostní poměr I:II odpovídá 10:1 až 1:10.

5

---

Konec dokumentu

---

10