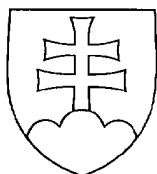


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

279 332

(21) Číslo prihlášky: 3747-92
(22) Dátum podania: 18.12.92
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 03 780/91-4
(32) Dátum priority: 19.12.91
(33) Krajina priority: CH
(40) Dátum zverejnenia: 10.08.94
(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: 07.10.98
(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. 6:

A 01N 43/54
A 01N 43/653
A 01N 55/00

(73) Majiteľ patentu: NOVARTIS AG, Basel, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Mittermeier Ludwig, Dr., Freiburg, DE;
Ruess Wilhelm, Pfeffingen, CH;

(54) Názov vynálezu: **Fungicídny dvojzložkový prostriedok a jeho použitie**

(57) Anotácia:
Fungicídne účinné zmesi triazolových fungicídov a 4-cyklopropyl-6-metyl-N-fenyl-2-pyrimidinamínu majú synergicky zvýšenú aktivitu a môžu sa na rastlinných kultúrach tiež používať jednotlivo bezprostredne po sebe.

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka fungicídneho dvojzložkového prostriedku so synergickým zvýšeným účinkom a spôsobu použitia tohto prostriedku na ochranu rastlín.

Doterajší stav techniky

Britský patentový spis č. GB 1 522 657 opisuje využitie antimikrobiálnych vlastností 1-(-aryl)etyl-1H-1,2,4-triazol ketalov a ich použitie na reguláciu rastu rastlín.

Použitie derivátov arylfenyloéteru v poľnohospodárstve na kontrolu fytopatogénnych mikroorganizmov a vo farmaceutickej oblasti ako antimykotických a/alebo protikifových a anxyolitických činidiel je opísané v patentovej prihláške č. GB 2 098 607.

Predmetom patentu č. US 4,664,696 je kompozícia obsahujúca α -aryl- alebo -aralkyl- α -(cykloalkyl-alkyl)-1H-azol-1-etanol, ktorá sa používa ako rastlinný fungicíd a na liečbu hubových ochorení ľudí a zvierat.

V patentovej prihláške č. GB 2 119 653 sú opísané pesticídne kompozície obsahujúce aspoň jeden dusík obsahujúci fungicíd spolu s organickou kyselinou a polárnym organickým rozpúšťadlom, ktoré sú vhodné na ošetrovanie semien, alebo po zriedení ako postrek na listy.

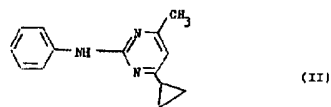
Podstata vynálezu

Fungicídny prostriedok podľa vynálezu pozostáva zo zmesi dvoch zložiek I a II.

Zložkou I je inhibítor ergosterín-biosyntázy triazolového radu alebo niektorá z jeho solí alebo kovových komplexov, zvolených z

- A) 1-[2-(2,4-dichlórfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolán-2-ylmetyl]-1H-1,2,4-triazolu, obchodný názov Propiconazol (ref.: GB-1,522,657);
- B) 1-(2-[2-chlór-4-(4-chlórfenoxy)-fenyl]-4-metyl-1,3-dioxolán-2-ylmetyl)-1H-1,2,4-triazolu, obchodný názov Difenoconazol (ref.: GB-2,098,607);
- C) α -[2-(4-chlórfenyl)etyl]- α -(1,1-dimetyletyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu, obchodný názov Tebuconazol (ref.: EP-A-40 345);
- D) 1-(4-chlórfenoxy)-3,3-dimetyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-olu, obchodný názov Triadimenol (ref.: DE-OS 23 24 010);
- E) 1-[3-(2-chlórfenyl)-2-(4-fluórfenyl)oxirán-2-ylmetyl]-1H-1,2,4-triazolu, kódové označenie BASF-480-F, (ref.: EP-A- 196 038
- F) α -(4-chlórfenyl)- α -(1-cyklopropyletyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu, obchodný názov Cyproconazol (ref.: US 4 664 696);
- G) 4-(4-chlórfenyl)-2-fenyl-2-(1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-butyronitrilu, navrhnutý obchodný názov Fenbuconazol (ref.: EP-A-251 775);
- H) α -(2-fluorofenyl)- α -(4-fluorofenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu, obchodný názov Flutriafol (ref.: EP-A-15 756);
- J) α -butyl- α -(2,4-dichlórfenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu, obchodný názov Hexaconazol (ref.: GB 2 119 653); a
- K) 1-[[bis(4-fluorofenyl)metylsilyl]metyl]-1H-1,2,4-triazolu, obchodný názov Flusilazol (ref.: US 4 510 136).

Zložkou II je 2-anilínopyrimidín vzorca



4-cyklopropyl-6-metyl-N-fenyl-2-pyrimidinamín alebo niektorá z jeho solí alebo kovových komplexov (ref.: EP-A-310 550).

Z kyselín, ktoré sa môžu používať na výrobu solí zlúčenín I alebo II, je možné vymenovať:

halogenovodíkové kyseliny ako kyselinu fluorovodíkovú, kyselinu chlorovodíkovú, kyselinu bromovodíkovú alebo kyselinu jodovodíkovú ako aj kyselinu sírovú, kyselinu fosforečnú, kyselinu dusičnú a organické kyseliny ako kyselinu octovú, kyselinu trifluóroctovú, kyselinu trichlóroctovú, kyselinu propiónovú, kyselinu glykolovú, kyselinu tiokyánovú, kyselinu mliečnu, kyselinu jantárovú, kyselinu citrónovú, kyselinu benzoovú, kyselinu škoricovú, kyselinu oxálovú, kyselinu mravčiu, kyselinu benzénsulfónovú, kyselinu p-toluénsulfónovú, kyselinu metánsulfónovú, kyselinu salicylovú, kyselinu p-aminosalicylovú, kyselinu 2-fenoxybenzoovú, kyselinu 2-acetoxybenzoovú alebo kyselinu 1,2-naftaléndisulfónovú.

Termín soli zahŕňa tiež kovové komplexy oboch zásaditých zložiek I a II. Tieto komplexy sa môžu voliteľne týkať len jednej zložky alebo tiež nezávisle oboch zložiek. Je tiež možné vyrobiť kovové komplexy, ktoré spájajú obidve účinné látky I a II do jedného zmesného komplexu.

Kovové komplexy pozostávajú zo základnej organickej molekuly a anorganickej alebo organickej kovovej soli, napríklad halogenidov, dusičnanov, síranov, fosforečnanov, acetátov, trifluóracetátov, trichlóracetátov, propionátov, vlnanov, sulfonátov, salicylátov, benzoátov atď., prvkov druhej hlavnej skupiny ako vápnika a horčíka a tretej a štvrtej hlavnej skupiny ako hliníka, cínu alebo olova ako i prvej až ôsmej vedľajšej skupiny, ako chrómu, mangánu, železa, kobaltu, niklu, meďi, zinku atď. Výhodné sú prvky vedľajšej skupiny 4. periódy. Kovy pritom môžu byť v rôznych im prináležiacich mocenstvách. Kovové komplexy môžu vznikáť jednojadrové alebo viacjadrové, t.j. môžu obsahovať jednu alebo niekoľko molekulových častí ako ligandov, ako pri uvedených zmesných komplexoch z triazolových zložiek I a anilínopyrimidínu II.

Triazolové zložky I môžu byť prítomné v stereoizomérnych formách alebo ako racemáty. Zatiaľ čo zložky IC a IG až IJ môžu tvoriť dva stereoizoméry, sú pre ostatné zložky IA (Propiconazol), IB (Difenoconazol), ID (Triadimenol), IE (BASF-480-F) a IF (Cyproconazol) vždy možné štyri stereoizoméry. Rôzne stereoizoméne formy jedného prípravku môžu mať rôzne fungicídne účinky. Pri Propiconazole napríklad sú výhodné obidva cis-izoméry, t.j. tie enantioméry, pri ktorých triazolylmetylová skupina a propyllová skupina sú na rovnakej strane dioxolánového kruhu. Pri BASF-480-F je výhodný 2RS,3SR-enantiómér.

V praxi sa môžu účinné látky I a II výhodne používať ako voľné zásady a vo forme racemátov, ku ktorým sa môžu pridávať tiež ďalšie agrochemicky účinné látky ako insekticídy, akaricídy, nematocídy, herbicídy, regulátory rastu a hnojivá, predovšetkým však ďalšie mikrobiocídy.

V posledných rokoch prišli na trh vo zvýšenej miere takzvané inhibítory ergosterín-biosyntézy, t. j. prípravky ktorých fungicídny účinok spočíva v tom, že bránia biosyntéze ergosterínu vyskytujúcemu sa v bunkových membránach húb. Fungicídy, ktoré v molekule obsahujú 1H-

-1,2,4-triazolový zvyšok, pôsobia zvyčajne pri tomto procese ako inhibítory 14-C demetylácie (=DMI). Dlhoročné používanie prípravkov na báze triazolu však už miestami viedlo ku vzniku kmeňov húb s preukázane zníženou citlivosťou.

Teraz sa prekvapivo ukázalo, že zmesi zložiek I s anilínopyrimidínom II vo svojom fungicídnom účinku vykazujú nielen aditívny účinok, ale značne synergicky zvýšený účinok i pri izolátoch húb, ktoré získali zníženú citlivosť na triazolové fungicídy.

Predložený vynález predstavuje preto celkom podstatné obohatenie techniky.

Predmetom vynálezu je okrem dvojzložkového prostriedku tiež spôsob ničenia húb, ktorý spočíva v ošetroení hubami napadnutého alebo hubami ohrozeného miesta v ľubovoľnom poradií alebo súčasne

a) niektorou zo zložiek I alebo jej (kovovou) soľou a

b) účinnou látkou vzorca II alebo jej soľou,

pričom sa soli môžu tiež voliť tak, že sa obidve účinné látky viažu na jeden kyselinový zvyšok, alebo v prípade kovového komplexu, na jeden centrálny kovový kation.

Priaznivé zmesné pomery oboch účinných látok sú I : II = 10 : 1 až 1 : 20, výhodne I : II = 6 : 1 až 1 : 6. V mnohých prípadoch sú výhodné zmesi, pri ktorých zmesný pomer účinných zložiek I : II je 1 : 1 až 1 : 6, napríklad 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4 alebo 1 : 6

Zmesi účinných látok I + II podľa vynálezu majú veľmi výhodné kuratívne, preventívne a systémové fungicídne vlastnosti na ochranu kultúrnych rastlín. Predloženými zmesami účinných látok sa môžu na rastlinách alebo častiach rastlín (plody, kvety, lupene, listy, hľuzy, korene) rôznych úžitkových kultúr vyskytujúce sa mikroorganizmy tlmieť alebo ničieť, pričom i neskôr narastajúce časti rastlín zostávajú chránené pred mikroorganizmami tohto druhu. To sa tiež týka najmä mikroorganizmov, u ktorých sa vyvinula znížená citlivosť na fungicídy triazolovej triedy.

Zmesi účinných látok sú účinné proti fytopatogénnym hubám patriacim k nasledujúcim triedam: Ascomycetes (napríklad *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Uncinula*); Basidiomycetes (napríklad rodu *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Puccinia*); Fungi imperfecti (napríklad *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* a predovšetkým *Pseudocercospora herpotrichoides*). Zmesi účinných látok pôsobia systémovo. Môžu sa tiež používať ako moridlá na ošetrovanie osiva (plodov, hľúz, zŕn) a rastlinných sadeníc na ochranu pred hubovitými infekciami ako aj pred fytopatogénnymi hubami nachádzajúcimi sa v pôde. Zmesi účinných látok podľa vynálezu sa vyznačujú zvlášť dobrou znášateľnosťou na rastliny a svojou znášateľnosťou k životnému prostrediu.

Ako kultúry na sem patriace indikačné oblasti platia v rámci tohto vynálezu napríklad nasledujúce druhy rastlín: obilie (pšenica, jačmeň, žito, ovos, ryža, cirok a príbuzné); repa (cukrová repa a kŕmna repa); jadrové ovocie, kôstkové ovocie, bobuľové ovocie (jablká, hrušky, slivky, broskyne, mandle, čerešne, jahody, maliny a ostružiny); strukoviny (fazuľa, sošovicová, hrach, sója); olejové kultúry (repka, horčica, mak, olivy, slnečnica, kokosovník, ricín, kakaovník, podzemnica olejná); tekvicovité rastliny (tekvica, uhorky, melóny); priadne rastliny (bavlna, ľan, konope, juta); citrusové plody (pomaranče, citróny, grapefruity, mandarínky); druhy zeleniny (špenát, hlávkový šalát, špargľa, hlúboviny, mrkva, cibuľa, rajčiak, zemiaky, paprika); vavrínové rastli-

ny (avokádo, škoricovník, gáfor) alebo rastliny ako kukurica, tabak, orech, kávovník, cukrová trstina, čajovník, vína réva, chmeľ, banánovník a rastliny prírodného kaučuku ako aj ozdobné rastliny (kvetiny, kroviny, listnaté stromy a ihličnaté stromy ako ihličnaté dreviny). Tento výpočet však nepredstavuje obmedzenie.

Zmesi účinných látok vzorca I a II sa zvyčajne používajú vo forme zloženín. Účinná látka I a účinná látka vzorca II sa môžu aplikovať súčasne, môžu sa však tiež aplikovať jedna po druhej ten istý deň na ošetrovanú plochu alebo na rastliny, spolu s prípadne ďalšími, v technike úpravy zvyčajnými nosičmi, tenzidmi alebo inými prísadami, ktoré sú potrebné na aplikáciu.

Vhodné nosiče a prísady môžu byť pevné alebo kvapalné a zodpovedajú látkam slúžiacim účelne v technike úpravy, ako napríklad prírodné alebo regenerované minerálne látky, rozpúšťadlá, dispergačné prostriedky, zmáčacie prostriedky, prostriedky zvyšujúce príľnavosť, zahusťovacie prostriedky, spojivá alebo hnojivá.

Výhodný spôsob nanášania zmesi účinných látok, ktorá obsahuje aspoň jednu z týchto účinných látok I a II, je nanášanie na nadzemné časti rastlín, predovšetkým na listy (listová aplikácia). Počet aplikácií a použité množstvo sa riadi podľa biologických a klimatických životných podmienok pôvodu náklady. Účinné látky sa však tiež môžu do rastliny dostať cez pôdu koreňmi (systémový účinok) tým, že sa stanovište rastliny pokropí kvapalným prípravkom alebo sa substancie do pôdy vnesú v pevnej forme, napríklad vo forme granulátu (pôdna aplikácia). Zlúčeniny I a II sa tiež môžu nanášať na zrná semien (poťahovanie) tak, že sa zrná buď postupne navlhčia v kvapalnom prípravku účinnej látky, alebo sa posypú kombinovaným vlhkým alebo suchým prípravkom. Okrem toho sú v špecifických prípadoch pri rastlinách možné ďalšie druhy aplikácie, napríklad ošetrovanie pukov alebo zárodok plodov.

Zlúčeniny kombinácie sa nasadzujú pritom v nezmenej forme alebo výhodne spolu s pomocnými prostriedkami zvyčajnými v technike úpravy a spracovávajú sa preto napríklad na emulzné koncentráty, rozotierateľné pasty, priamo striekateľné alebo riediteľné roztoky, riediteľné emulzie, postrekové prášky, rozpustné prášky, popraše, granuláty, kapsulovaním napríklad v polymérnych látkach. Postupy pri použití ako postrekovanie, rozprašovanie, poprašovanie, rozptyľovanie, natieranie alebo liatie, sa volia rovnako ako druh postreku podľa požadovaných cieľov a podľa daných pomerov. Priaznivé množstvá zmesi účinných látok sú vo všeobecnosti okolo 50 g až 2 kg/ha, predovšetkým 100 g až 1000 g/ha, zvlášť výhodne 250 g až 850 g/ha účinnej látky.

Prípravky sa vyrábajú známym spôsobom, napríklad dôkladným zmiešaním a/alebo rozomletím účinných látok s nastavovadlami, ako napríklad s rozpúšťadlami, pevnými nosnými látkami a prípadne s povrchovo aktívnymi látkami (tenzidmi).

Ako rozpúšťadlá môžu prichádzať do úvahy aromatické uhľovodíky, predovšetkým frakcie C₈ až C₁₂, ako napríklad xylénové zmesi alebo substituované naftalény, estery kyseliny ftalovej, ako dibutylftalát alebo dioktylftalát, alifatické uhľovodíky, ako cyklohexán, alebo parafíny, alkoholy a glykoly ako aj ich étery a estery, ako etanol, etylénglykol, etylénglykolmonometyletyleter alebo etylénglykolmonoetyler, ketóny, ako cyklohexanón, silne polárne rozpúšťadlá, ako N-metyl-2-pyrolidón, dimetylsulfoxid alebo dimetylformamid, ako aj prípadne epoxidované rast-

linné oleje, ako epoxidovaný kokosový olej alebo sójový olej; alebo voda.

Ako pevné nosné látky, napríklad pre popraše a dispergovateľné prášky, sa zvyčajne používajú prírodné kamenné múčky ako vápenec, mastenec, kaolín, montmorillonit alebo attapulgit. Na zlepšenie fyzikálnych vlastností sa tiež môže pridávať vysoko disperzná kyselina kremičitá alebo vysoko disperzné savé polyméry. Ako zrnité adsorpčné nosiče granulátov prichádzajú do úvahy pórovité typy ako napríklad pemza, zlomky tehál, sépiolit alebo bentonit, ako nesorpčné nosné materiály napríklad vápenec alebo piesok. Okrem toho sa môže používať veľký počet predgranulovaných materiálov anorganického alebo organického pôvodu, ako predovšetkým dolomit alebo rozdrvené zvyšky rastlín.

Ako povrchovo aktívne zlúčeniny prichádzajú do úvahy vždy podľa druhu účinných látok I a II neionogénne, kationaktívne a/alebo aniónaktívne tenzidy s dobrými emulgačnými dispergačnými a zmáčacími vlastnosťami. Pod tenzidmi treba rozumieť tiež zmesi tenzidov.

V technike úpravy používané tenzidy sú okrem iného uvedené v nasledujúcich publikáciách:

- "Mc Cutcheon's Detergent and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988.

- M. and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980 - 1981.

Predovšetkým výhodnými, aplikáciu podporujúcimi prídavnými látkami sú ďalej prírodné alebo syntetické fosfolipidy z radu kefalínov a lecitínov, ako napríklad fosfatidyletanolamín, fosfatidylserín, fosfatidylglycerín, lyzolecitín.

Agrochemické prípravky obsahujú zvyčajne 0,1 až 99 %, predovšetkým 0,1 až 95 % účinnej látky I, 99,9 až 1 %, predovšetkým 99,9 až 5 % pevnej alebo kvapalnej prídavnej látky a 0 až 25 %, predovšetkým 0,1 až 25 % tenzidu.

Zatiaľ čo komerčným tovarom sú skôr koncentrované prostriedky, spotrebiteľ používa zvyčajne prostriedky zriedené.

(Agro)chemické prostriedky tohto druhu sú súčasťou predloženého vynálezu.

Nasledujúce príklady slúžia na ilustráciu vynálezu, pričom "účinná látka" znamená zmes zlúčeniny I a zlúčeniny II v určenom zmesnom pomere.

Postrekový prášok

	a)	b)	c)
účinná látka / I : II = 2 : 3(a), 1 : 1(b), 1 : 6(c)/	25 %	50 %	75 %
Na-lignínsulfonát	5 %	5 %	-
Na-laurylsulfát	3 %	-	5 %
Na-diizobutylnaftalénsulfonát	-	6 %	10 %
oktylfenolpolyetylén glykoléter (7 - 8 mol etylénoxid)	-	2 %	-
vysokodisperzná kyselina kremičitá	5 %	10 %	10 %
kaolín	62 %	27 %	-

Účinná látka sa s prídavnými látkami dobre zmieša a vo vhodnom mlyne dobre rozomelie. Získa sa postrekový prášok, ktorý sa vodou zriedi na suspenziu požadovanej koncentrácie.

Emulzný koncentrát

účinná látka (I : II = 2 : 5)	10 %
oktylfenolpolyetylén glykoléter (4 - 5 mol etylénoxid)	3 %
Ca-dodecylbenzénsulfonát	3 %
polyetylén glykol ricínového oleja (35 mol etylénoxid)	4 %
cyklohexanón	30 %
xylénová zmes	50 %

Z tohto koncentráta sa zriedením vodou môžu pripraviť emulzie každého požadovaného zriedenia, ktoré sa môže použiť na ochranu rastlín.

Popraše

	a)	b)	c)
účinná látka / I : II = 1 : 4(a), 1 : 5(b), 1 : 1(c)/	5 %	6 %	4 %
mastenec	95 %	-	-
kaolín	-	94 %	-
kaolínová múčka	-	-	96 %

Získa sa popraš pripravený na použitie tak, že sa účinná látka zmieša s nosičom a vo vhodnom mlyne sa rozomelie. Tieto prášky sa môžu používať na suché morenie osiva.

Extrudovaný granulát

účinná látka (I : II = 2 : 3)	15 %
Na-lignínsulfonát	2 %
karboxymetylcelulóza	1 %
kaolín	82 %

Účinná látka sa zmieša s prídavnými látkami, rozomelie sa a navlhčí sa vodou. Táto zmes sa extruduje a potom sa suší v prúde vzduchu.

Obaľovaný granulát

účinná látka (I : II = 3 : 5)	8 %
polyetylén glykol (MG 200)	3 %
kaolín	89 %

(MG = molekulová hmotnosť)

Jemne rozomletá účinná látka sa v miešačke rovnomerne naniesie na kaolín navlhčený polyetylén glykolom. Týmto spôsobom sa získajú bezprašné obaľované granuláty.

Suspenný koncentrát

účinná látka (I : II = 3 : 7)	40 %
propylén glykol	10 %
nonylfenolpolyetylén glykol (15 mol Et-oxid)	6 %
Na-lignínsulfonát	10 %
karboxymetylcelulóza	1 %
silikónový olej (vo forme 75 % vodnej emulzie)	1 %
voda	32 %

Jemne rozomletá účinná látka sa dobre zmieša s prídavnými látkami. Získa sa tak suspenný koncentrát, z ktorého sa môžu zriedením vodou pripraviť suspenzie každého požadovaného zriedenia. Týmto roztokmi sa môžu žijúce rastliny ako i množiteľský materiál ošetriť postrekom, po-

liatim alebo ponorením a chrániť pred napadnutím mikroorganizmami.

Biologické príklady

Synergický účinok pri fungicídoch vzniká vždy vtedy, keď fungicídny účinok kombinácie účinných látok je väčší ako súčet účinkov jednotlivito aplikovaných účinných látok.

Očakávaný účinok E pre danú kombináciu účinných látok, napríklad dvoch fungicídov, je daný takzvaným COLBY-ho vzorcom a môže sa vypočítať nasledovne (COLBY, LR, "Calculation synergic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weed 15, str. 20 - 22, 1967) (LIMPEL and all., 1062 "Weeds control by certain combinations", Proc. NEWCL, zv. 16, str. 48 - 53):

(g ú.l./ha = gram účinnej látky na hektár)

X = % účinku fungicídov I pri p g ú.l./ha

Y = % účinku fungicídov II pri q g ú.l./ha

E = očakávaný účinok fungicídov I a II pri p + q g ú.l./ha

použitého množstva (aditívny účinok),

potom je podľa Colbyho:

$$E = Y + Z - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Ak je skutočne pozorovaný účinok (O) väčší ako očakávaný, potom je kombinácia vo svojom účinku nadaditívna, t.j. je efekt synergický.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Účinok na múčnatke na ozimnej pšenici

Metóda

V črepníkoch s priemerom 16 cm sa v skleníku vypestuje cca 20 rastlín ozimnej pšenice druhu "Berlina" pri teplote 20 °C a 60 % relatívnej vlhkosti vzduchu počas 12 hodín cez deň, prípadne pri teplote 16 °C a 80 % relatívnej vlhkosti vzduchu počas noci. Na začiatku odnožovania (EC 21) sa rastliny inokulujú izolátom Erysiphe graminis f. sp. tritici, čo vykáže zníženú citlivosť na DMI-fungicídy.

Tri dni po inokulácii sa aplikuje jednotlivá účinná látka, prípadne fungicídna zmes ako vodná suspenzia postrekom pri poľných podmienkach s množstvom vody 500 l/ha. Štyri dni, prípadne 11 dní po aplikácii sa určí zmena napadnutia na listovej ploche prítomnej pri inokulácii (vyhodnotenie primárneho napadnutia). Každý z 15 pokusov sa trikrát opakuje.

Použijú sa množstvá uvedené v tabuľkách 1a a 2a.

So zmesami pozostávajúcimi z IA (= Propiconazol) a II sa dosiahnu nasledujúce výsledky:

Tabuľka 1a

Vyhodnotenie 7 dní po začiatku pokusu (účinná látka IA = Propiconazol)

pokus číslo	g účinnej látky I	látky/ha účinná látka II	napadnutie hubami v %	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
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

Tabuľka 1b

Vyhodnotenie 14 dní po začiatku pokusu (účinná látka IA = Propiconazol)

pokus číslo	g účinnej látky I	látky/ha účinná látka II	napadnutie hubami v %	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
1 (kontrola)	-	-	83	-	2
2	25	-	85	-	18
3	50	-	68	-	83
4	125	-	14	-	6
5	-	25	78	-	4
6	-	50	80	-	34
7	-	125	55	-	96
8	-	750	3	-	12
9	25	25	73	5	6
10	25	50	78	1	60
11	25	125	33	23	16
12	50	25	53	23	55
13	50	50	37	46	52
14	50	125	40	84	92
15	125	25	7	-	-

Ako je zrejme, nastáva ako po 7 tak tiež po 14 dňoch pri celkom rozdielnych zmesných pomeroch pri pokusoch 9 až 15 synergicky stúpajúci fungicídny účinok.

Príklad 2

Účinok "Septoria nodorum" (pšenica)

Metóda

Septoria nodorum sa 2 týždne kultivuje na Petriho miskách s agarovou živnou pôdou pozostávajúcou z 1 g sušeného droždia, 20 g pšeničnej múky a 20 g agaru na liter vody. Na tvorbu spór sa huba dá do pohára naplneného pšeničným osivom a pri teplote 8 °C sa 4 týždne inkubuje (simulácia 16 hodín-deň). Vytvorené spóry sa potom vypláchnu vodou a po filtrácii sa upravujú na koncentráciu 10 000 spór na mililiter (koncentrácia v mikrotitračných doštičkách).

Na meranie aktivity fungicídov a zmesí fungicídov sa použijú mikrotitračné doštičky s 96 trubičkami. Každá trubička sa pomocou Hamiltonovej pipety naplní 180 µl živného média PDB ("Potato Dextrose Broth"), ktoré obsahuje 10 000 spór/ml a 200 ppm streptomycín-sulfátu na zabránenie infekcie baktériami. Potom sa každá trubička doplní 20 µl príslušne zriedeného roztoku fungicídu. Mikrotitračné doštičky sa potom počas 7 dní inkubujú v tme pri teplote 20 °C. Každá koncentrácia sa 10-krát opakuje. Vyhodnotenie rastu húb každej vzorky sa uskutočňuje fotometricky pri 595 nm, následne sa vypočíta aktivita každej vzorky fungicídu podľa Colbyho.

Tabuľka 2a (účinná látka IF = Cyproconazol)

pokus číslo	mg účinnej látky IF	látky/l účinná látka II	pomer I : II	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
1	0,02	-	-	-	0
2	0,05	-	-	-	0
3	0,1	-	-	-	0
4	0,2	-	-	-	10
5	0,3	-	-	-	19
6	-	0,01	-	-	26
7	-	0,02	-	-	38
8	-	0,1	-	-	45
9	-	0,3	-	-	-
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

pokus číslo	mg účinnej látky I	mg účinnej látky II	pomer I : II	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
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

Tabuľka 2b (účinná látka IJ = Hexaconazol)

pokus číslo	mg účinnej látky IJ	mg účinnej látky II	pomer I : II	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
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	71
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

Ako vyplýva z tabuliek 2a a 2b, môže sa účinok účinnej látky II značne zvýšiť prídavkom stôp triazolu, ktoré samotné nevykazujú žiadny účinok.

Príklad 3

Účinok proti *Drechslera teres*

Metóda

Kmeň *Drechslera teres* sa počas 3 týždňov kultivuje pri teplote 17 až 21 °C na agaru V8 (umelo 16 hodín -deň). Spóry sa prepláchnu sterilnou vodou a po filtrácii sa upravujú na koncentráciu 10 000 spór/ml.

Používajú sa mikrotitračné doštičky s 96 trubičkami. Každá trubička sa pomocou Hamiltonovej pipety naplní 180 µl živného média SMB ("Sabonrand Maltose Broth") obsahujúceho 10 000 spór/ml a 200 ppm streptomycín-sulfátu. K tomu sa pridá vždy 20 µl skúšobného roztoku fungicidu. Doštičky sa inkubujú počas 5 dní v tme pri teplote 20 °C.

Po tomto čase sa fotometricky pri 595 nm meria absorpcia každej trubičky a vypočíta sa aktivita. Každá koncentrácia sa skúša v 10 opakovaníach.

Tabuľka 3a (účinná látka IC = Tebuconazol)

pokus číslo	mg účinnej látky IC	mg účinnej látky II	pomer I : II	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
1	0,01	-	-	-	0
2	0,02	-	-	-	0
3	0,05	-	-	-	6
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

Tabuľka 3b (účinná látka IF = Cyproconazol)

pokus číslo	mg účinnej látky IF	mg účinnej látky II	pomer I : II	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
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

Príklad 4

Účinok proti *Alternaria solani*

Metóda

Kmeň *Alternaria* sa počas jedného týždňa v tme kultivuje na 20 % agaru V8 pri teplote 22 °C.

Na skúšku fungicídnej aktivity sa do agaru V8 zapracujú odstupňované koncentrácie účinnej látky a na povrchu sa v Petriho miskách inokuluje *A. solani*. Každá koncentrácia sa opakuje štyrikrát. Po 7 dňoch sa stanoví radiálny rast huby, prípadne jej potlačenie.

Tabuľka 4a (účinná látka IJ = Hexaconazol)

pokus číslo	mg účinnej látky IJ	mg účinnej látky II	pomer I : II	E % účinku vypočítané (COLBY)	O % účinku nájdené
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

Rovnaké značne stúpajúce účinky sa dosiahli tiež s inými triazolovými derivátmi v zmesi so 4-cyklopropyl-6-metyl-N-fenyl-2-pyrimidinamínom.

Výhodné zmesné pomery (v hmotnostných množstvách) sú v týchto prípadoch:

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

Takéto značné zvýšenie účinku sa dosiahne nielen pri druhoch múčnatky, ale i pri ochoreniach hrdze a chrastovitosti, lámavosti obilnín, septoriózy (napríklad *Septoria* alebo hnejdej škvrnitosti), plesne sivej a iných patogénov.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fungicídny dvojzložkový prostriedok na báze inhibítora ergosterín-biosyntázy triazolového radu ako zložky I a derivátu 2-anilínopyrimidínu ako zložky II, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m , že zložka I je zvolená z

A) 1-[2-(2,4-dichlórfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolán-2-ylmetyl]-1H-1,2,4-triazolu;

B) 1-{2-[2-chlórfenyl-4-(4-dichlórfenoxy)-fenyl]-4-metyl-1,3-dioxolán-2-ylmetyl}-1H-1,2,4-triazolu;

C) α -[2-(4-chlórfenyl)etyl]- α -(1,1-dimetyletyl)-1H-

-1,2,4-triazol-1-etanolu;

D) 1-(4-chlórphenoxy)-3,3-dimetyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-olu;

E) 1-[3-(2-chlórphenyl)-2-(4-fluórphenyl)oxirán-2-ylmetyl]-1H-1,2,4-triazolu;

F) α -(4-chlórphenyl)- α -(1-cyklopropyletyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu;

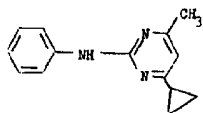
G) 4-(4-chlórphenyl)-2-fenyl-2-(1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-butyronitrilu;

H) α -(2-fluórphenyl)- α -(4-fluórphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu;

J) α -butyl- α -(2,4-dichlórphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolu; a

K) 1-[[bis(4-fluórphenyl)metylsilyl]metyl]-1H-1,2,4-triazolu;

alebo niektoré z ich solí alebo kovových komplexov, a že zložkou II je 4-cyklopropyl-6-metyl-N-fenyl-2-pyrimidinámín vzorca



(II)

alebo niektorá z jeho solí alebo kovových komplexov.

2. Prostriedok podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú - c i s a t ý m**, že hmotnostný pomer I : II je 10 : 1 až 1 : 20.

3. Prostriedok podľa nároku 2, **v y z n a ě u j ú - c i s a t ý m**, že hmotnostný pomer I : II je 6 : 1 až 1 : 6.

4. Prostriedok podľa nároku 3, **v y z n a ě u j ú - c i s a t ý m**, že hmotnostný pomer I : II je 1 : 1 až 1 : 6.

5. Prostriedok podľa nároku 1, pričom sa ako zložka I používa Propiconazol, zlúčenina A.

6. Prostriedok podľa nároku 1, pričom sa ako zložka I používa Tebuconazol, zlúčenina C.

7. Prostriedok podľa nároku 1, pričom sa ako zložka I používa Cyproconazol, zlúčenina F.

8. Prostriedok podľa nároku 1, pričom sa ako zložka I používa Hexaconazol, zlúčenina J.

9. Použitie kombinácie účinných látok podľa nároku 1, na ničenie húb alebo na zamedzenie napadnutia hubami.

10. Spôsob ničenia húb, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa miesto napadnuté alebo ohrozené hubami v ľubovoľnom poradí alebo súčasne ošetrí zložkou I a zložkou II, podľa nároku 1.

11. Spôsob podľa nároku 10, pričom sa použije zložka A, Propiconazol.

Koniec dokumentu
