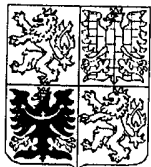


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 18.05.1998

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 30.05.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/19722655

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 12.07.2000
(Věstník č. 7/2000)

(86) PCT číslo: PCT/EP98/02915

(87) PCT číslo zveřejnění: WO98/53687

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4264

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

A 01 N 37/50

A 01 N 43/54

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Schelberger Klaus, Gönheim, DE;
Mappes Dietrich, Westheim, DE;
Stammler Gerd, Dossenheim, DE;
Sauter Hubert, Mannheim, DE;
Birner Erich, Altleiningen, DE;
Hampel Manfred, Neustadt, DE;
Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE;
Lorenz Gisela, Neustadt, DE;
Strathmann Siegfried, Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:

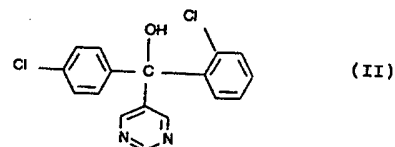
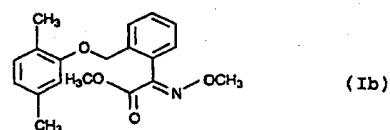
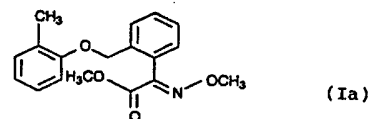
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Fungicidní směsi

(57) Anotace:

Fungicidní směs, která obsahuje a) derivát fenybenzyletheru vzorce I (přesná citace) a b) (±)-(2-chlorfenyl)(4-chlorfenyl)(pyrimidin-5-yl)-methanol vzorce II v synergicky účinném množství. Způsob potírání škodlivých hub, který zahrnuje ošetření místa jejich výskytu sloučeninou vzorce I a sloučeninou vzorce II.



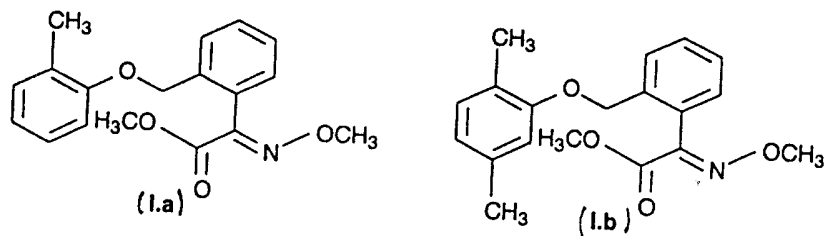
CZ 1999 - 4264 A3

Fungicidní směsi

Oblast techniky

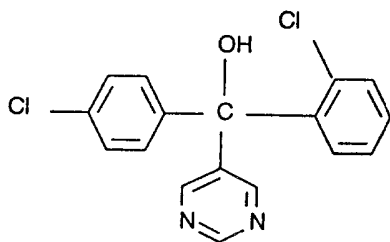
Tento vynález se týká fungicidní směsi, která obsahuje

a) derivát fenylnbenzyletheru vzorce Ia nebo Ib



a

b) (±)-(2-chlorfenyl)(4-chlorfenyl)(pyrimidin-5-yl)-methanol vzorce



v synergicky účinném množství.

Kromě toho se tento vynález týká způsobů potírání škodlivých hub použitím směsí sloučenin vzorce I (Ia a Ib) a II a používání sloučenin vzorců I a II pro přípravu takových směsí.

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny vzorce I, jejich příprava a jejich působení proti škodlivým houbám se popisují v literatuře (EP-A 253 213, EP-A 254 426).

Popisuje se také sloučenina vzorce II (GB-A 1 218 623, triviální název: Fenarimol), její příprava a její působení proti škodlivým houbám.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnutí směsí, které mají zdokonalené působení proti škodlivým houbám spojené se sníženým celkovým množstvím použitých účinných složek (synergické směsi) s cílem snížit četnost používání a zdokonalit spektrum působení známých sloučenin.

Zjistilo se, že tohoto předmětu se dosáhne směsí zmiňovanou v úvodu. Kromě toho bylo nalezeno, že lepší potírání škodlivých hub je možné při používání sloučeniny vzorce I a sloučeniny vzorce II současně, buď dohromady nebo odděleně, nebo používáním sloučeniny vzorce I a sloučenin vzorce II postupně, než když se jednotlivé sloučeniny používají *samy*.

Vzhledem ke své zásadité povaze jsou sloučeniny vzorce I a sloučenina vzorce II schopné tvořit soli nebo adukty s anorganickými nebo organickými kyselinami nebo s ionty kovů.

Příklady anorganických kyselin jsou kyseliny halogenovodíkové, jako kyselina fluorovodíková, kyselina chlorovo-

díková, kyselina bromovodíková a kyselina jodovodíková a dále kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Vhodnými organickými kyselinami jsou například kyselina mravenčí, kyselina uhličitá [přesná citace] a kyseliny alkanové, jako kyselina octová, kyselina trifluoroctová, kyselina trichloroctová a kyselina propionová a také kyselina glykolová, kyselina thiokyanová, kyselina mléčná, kyselina jantarová, kyselina citrónová, kyselina benzoová, kyselina skořicová, kyselina oxalová, kyseliny alkylsulfonové (sulfonové kyseliny s lineárními nebo větvenými alkylovými zbytky obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku), kyseliny arylsulfonové nebo kyseliny aryldisulfonové (aromatické zbytky, jako fenyl a naftyl, které váží jednu nebo dvě sulfoskupiny), kyseliny alkylfosfonové (kyseliny fosfonové s lineárními nebo větvenými alkylovými zbytky obsahujícími 1 až 20 atomů uhlíku), kyseliny arylfosfonové nebo kyseliny aryldifosfonové (aromatické zbytky, jako fenyl a naftyl, které váží jeden nebo dva zbytky kyseliny fosfonové), přičemž je možné, aby alkylové nebo arylové zbytky vázaly další substituenty, např. kyselinu p-toluen-sulfonovou, kyselinu salicylovou, kyselinu p-aminosalicylovou, kyselinu 2-fenoxybenzoovou, kyselinu 2-acetoxybenzoovou atd.

Vhodnými ionty kovů jsou zejména ionty prvků druhé A skupiny, zejména vápník a hořčík, třetí A a čtvrté A skupiny, zejména hliník, cín a olovo, a první a osmé B skupiny, zejména chromu, manganu, železa, kobaltu, niklu, mědi, zinku a dalších. Přednost se dává zejména iontům kovů prvků podskupin čtvrté *periody*. Kovy se mohou vyskytovat v různých mocenstvích, která se mohou předpokládat.

Při přípravě směsí je výhodné používat čisté účinné složky vzorců I a II, ke kterým se, pokud se tak požaduje, mohou přimíchat další účinné složky proti škodlivým houbám nebo jiným škůdcům, jako hmyzu, pavoukvcům nebo hlísticím, nebo jiné herbicidní nebo růst regulující účinné složky nebo hnojiva.

Směsi sloučenin vzorců I a II nebo souběžné, společné nebo oddělené, používání sloučenin vzorců I a II má významný účinek proti širokému okruhu fytopatogenních hub, zejména ze tříd Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes a Deuteromycetes. Některé z nich působí systematicky, a mohou se proto použít jako na list a v půdě působící fungicidy.

Tyto směsi jsou zvláště důležité pro potírání velkého množství hub u různých užitkových rostlin, jako bavlny, zeleniny (například okurek, fazolí, rajčat, brambor a tykvovitých rostlin), ječmene, travin, ovsa, banánů, kávy, kukuřice, ovocných druhů, rýže, žita, sóji, vinné révy, pšenice, ozdobných rostlin, cukrové třtiny a různých semen.

Tyto směsi jsou zejména vhodné pro potírání následujících fytopatogenních hub: *Erysiphe graminis* (padlí) u obilovin, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* u tykvovitých rostlin, *Podosphaera Leucotricha* u jablek, *Uncinula necator* u vinné révy, druhy rodu *Puccinia* u obilovin, druhy rodu *Rhizoctonia* u bavlny, rýže a travin, druhy rodu *Ustilago* u obilovin a cukrové třtiny, *Venturia inaequalis* (strupovitost) u jablek, druhy rodu *Helminthosporium* u obilovin, *Septoria nodorum* u pšenice, *Botrytis cinera* [přesná citace] (plíseň šedá) u jahod, zeleniny, okrasných rostlin a vinné révy, *Cercospora*

arachidicola u podzemnice olejné, Pseudocercospora herpotrichoides u pšenice a ječmene, Pyricularia oryzae u rýže, Phytophthora infestans u brambor a rajčat, Plasmopara viticola u vinné révy, druhy rodu Pseudoperonospora u chmele a okurek, druhy rodu Alternaria u zeleniny a ovoce, druhy rodu Mycosphaerella u banánů a druhy rodu Fusarium a Verticillium.

Kromě toho se tyto směsi mohou používat k ochraně materiálů (např. k ochraně dřeva), například proti Paecilomyces variotii.

Sloučeniny vzorců I a II se mohou používat souběžně, buď odděleně nebo dohromady, nebo úspěšně následně, přičemž v případě odděleného používání nemá pořadí obvykle jakýkoliv vliv na výsledek potírání.

Sloučeniny vzorců I a II se obvykle používají v hmotnostním poměru od 10:1 do 0,1:1, výhodně od 5:1 do 0,2:1, zejména od 3:1 do 0,3:1.

V závislosti na podstatě požadovaného účinku jsou používána množství směsí podle tohoto vynálezu, zejména u zemědělských užitkových rostlin, od 0,01 do 8 kg.ha⁻¹, výhodně od 0,1 do 5 kg.ha⁻¹, zejména od 0,2 do 3,0 kg.ha⁻¹.

Používaná množství sloučenin vzorce I jsou od 0,005 do 0,5 kg.ha⁻¹, výhodně od 0,05 do 0,5 kg.ha⁻¹, zejména od 0,05 do 0,3 kg.ha⁻¹.

Stejně tak jsou v případě sloučenin vzorce II používána množství od 0,05 do 0,5 kg.ha⁻¹, výhodně od 0,1 do 0,5 kg.ha⁻¹, zejména od 0,1 do 0,3 kg.ha⁻¹.

Pro ošetření semene jsou použita množství směsí obvykle od 0,001 do 250 g.kg⁻¹ semene, výhodně od 0,01 do 100 g.kg⁻¹, zejména od 0,01 do 50 g.kg⁻¹.

Mají-li se potírat fytopatogenní houby, provádí se oddělená nebo společná aplikace sloučenin vzorců I a II nebo směsí sloučenin vzorců I a II postřikováním nebo práškováním semen, rostlin nebo půdy před nebo po vysetí nebo před nebo po vzejití rostlin.

Fungicidní synergické směsi podle tohoto vynálezu nebo sloučeniny vzorců I a II se mohou vyrábět například ve formě roztoků připravených k postřikování, prášků a suspenzí nebo ve formě vysoce koncentrovaných vodných, olejových nebo jiných suspenzí, dispersí, emulsí, olejových dispersí, past, popraší, hmot pro rozhoz nebo granulí a mohou se aplikovat postřikováním, rozptylováním, rozprašováním, rozhozem nebo zavlažováním. Použitá forma závisí na zamýšleném účelu a v kterémkoli případě by se měl zajistit tak jemný a jednotný rozptyl směsí podle tohoto vynálezu, jak je možné.

Prostředky se připravují způsobem, který je sám o sobě znám, např. přidáním rozpouštědel a/nebo nosičů. Obvyklé je přidání netečných přísad, jako emulgátorů nebo dispergujících látek, do směsí.

Vhodnými surfaktanty jsou soli alkalických kovů, soli kovů alkalických zemin a amonné soli aromatických sulfonových kyselin, např. kyseliny lignin-, fenol-, naftalen- a dibutyl-naftalensulfonové; a mastných kyselin, alkyl- a alkylarylsulfonátů, alkyl-, laurylethery a sulfáty

alifatických alkoholů a soli sulfátovaných hexa-, hepta- a oktadekanolů nebo glykoethery alifatických alkoholů, kondenzáty sulfonovaného naftalenu a jeho derivátů s formaldehydem, kondenzáty naftalenu nebo naftalensulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylenoktylfenoether, ethoxylovaný isooktyl-, oktyl- nebo nonylfenol, alkylfenolpolyglykoethery, tributylpolyglykoethery, alkylarylpolyetheralkoholy, isotridecylalkohol, kondenzáty alifatického alkoholu s ethylenoxidem, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylenalkylethery nebo polyoxypropylen [přesná citace], laurylalkoholpolyglykoetheracetát, estery sorbitolu, ligninsulfitové odpadní kapaliny nebo methylcelulóza.

Prášky, hmoty pro rozhoz a popraše se mohou připravit smícháním nebo společným mletím sloučenin vzorců I a II nebo směsi sloučenin vzorců I a II s pevným nosičem.

Granule (např. povlečené granule, impregnované granule nebo homogenní granule) se obvykle připravují spojením aktivní složky nebo aktivních složek s pevným nosičem.

Plnidly nebo pevnými nosiči jsou například minerální zeminy, jako oxid křemičitý, gely kyseliny křemičité, křemičitany, mastek, kaolín, vápenec, oxid vápenatý, uhličitan vápenatý, zemitý jííl, spraš, hlinka, dolomit, křemelina, síran vápenatý, síran hořečnatý, oxid hořečnatý, drcené syntetické hmoty a hnojiva, jako síran amonný, fosforečnan amonný, dusičnan amonný, močoviny a produkty rostlinného původu, jako obilná mouka, moučka ze stromové kůry, dřevní mouka a mouka ze skořápek ořechů, celulózové prášky a ostatní pevné nosiče.

Prostředky obvykle obsahují od 0,1 do 95 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 90 % hmotnostních jedné ze sloučenin vzorce I nebo II nebo směsi sloučenin vzorců I a II. Účinné složky se používají v čistotě od 90 % do 100 %, výhodně od 95 % do 100 % (podle NMR spektra nebo HPLC).

Sloučeniny vzorce I nebo II, směsi nebo odpovídající prostředky se používají ošetřením škodlivých hub, místa jejich výskytu nebo rostlin, semen, půdy, ploch, hmot nebo prostor, které by se měly před nimi chránit fungicidně účinným množstvím směsi, nebo sloučenin vzorců I a II v případě jejich odděleného použití.

Ošetření se může provést před nebo po napadení škodlivými houbami.

Příklady použití vynálezu

Synergické působení směsi podle tohoto vynálezu se předvádí následujícími pokusy:

Účinné složky se, odděleně nebo společně, připravily jako 10% emulze ve směsi 63 % hmotnostních cyklohexanonu a 27 % hmotnostních emulgačního činidla a zředily se vodou na požadovanou koncentraci.

Příklad použití 1 - účinnost proti *Puccinia recondita* na pšenici (pšeničná sněť listová)

Listy v květináči pěstovaných semenáčků pšenice odrůdy "Frühhold" se popráší sporami pšeničné sněti listové (*Puccinia recondita*). Poté se květináče uchovávají po dobu 24 hodin v komoře s vysokou vzdušnou vlhkostí (od 90 do

95 %) při teplotě od 20 do 22 °C. Během této doby spory vzcházejí a klíční hyfy pronikají do listové tkáně. Následující den se napadené rostliny postříkují do bodu skápnutí vodným přípravkem účinných složek, který se připraví ze zásobního roztoku obsahujícího 10 % hmotnostních účinné sloučeniny, 63 % cyklohexanonu a 27 % emulgačního činidla. Poté, co postřik zaschne, se testované rostliny pěstují po dobu 7 dní ve skleníku při teplotě od 20 do 22 °C a při relativní vzdušné vlhkosti od 65 do 70 %. Poté se stanoví rozsah vývinu houbové sněti.

Hodnocení se provádí stanovením napadené plochy listu v procentech. Tato procenta se převádějí na účinnosti. Účinnost (E) se počítá následovně podle Abbotova vzorce:

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

kde α odpovídá napadení ošetřených rostlin houbami v % a β odpovídá napadení neošetřených (srovnávacích) rostlin houbami v %.

Účinnost 0 znamená, že úroveň napadení ošetřených rostlin odpovídá úrovni napadení neošetřených srovnávacích rostlin, účinnost 100 znamená, že ošetřené rostliny nebyly napadeny.

Předpokládané účinnosti směsí účinných složek se stanovují za použití Colbyho vzorce [R. S. Colby, Weeds, 15, 20-22 (1967)] a porovnají se s pozorovanými účinnostmi.

$$\text{Colbyho vzorec: } E = x + y - x \cdot y/100$$

kde E je předpokládaná účinnost vyjádřená v % neošetřeného

kontrolního stanovení, při použití směsi účinných složek A a B v koncentracích a a b,
 x je účinnost vyjádřená v % neošetřeného kontrolního stanovení, při použití účinné složky A v koncentraci a,
 y je účinnost vyjádřená v % neošetřeného kontrolního stanovení, při použití účinné složky B v koncentraci b.

Výsledky zkoušek se ukazují v tabulkách 2 a 3 dále.

Tabulka 2

Příklad	Aktivní složka	Koncentrace aktivní složky v rozstříkované kapalině [ppm]	Účinnost v % neošetřeného kontrolního stanovení
1C	Kontrolní (neošetřeno)	(100% napadení)	0
2C	Ia	200	20
		100	20
		50	0
3C	II	20	0
		10	0

Tabulka 3

Příklad	Směs podle vynálezu	Pozorovaná účinnost	Vypočtená účinnost*)
4	200 ppm Ia + 20 ppm II (směs 10:1)	65	20
5	100 ppm Ia + 20 ppm II (směs 5:1)	70	20
6	50 ppm Ia + 10 ppm II (směs 5:1)	35	0

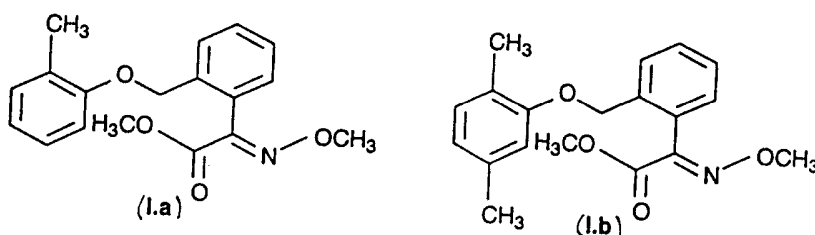
*) Vypočteno podle Colbyho vzorce

Výsledky testu ukazují, že pozorovaná účinnost je v každém poměru mísení vyšší než účinnost vypočítaná předem podle Colbyho vzorce (ze Synerg 101.XLS).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

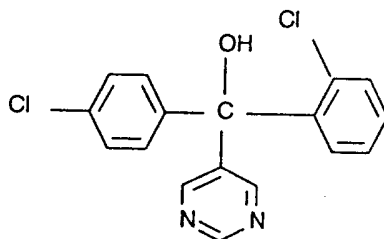
1. Fungicidní směs vyznačující se tím, že obsahuje

a) derivát fenylnbenzyletheru vzorce Ia nebo Ib



a

b) (\pm)-(2-chlorfenyl)(4-chlorfenyl)(pyrimidin-5-yl)-methanol vzorce



v synergicky účinném množství.

2. Fungicidní směs podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr sloučenin vzorce I ke sloučenině vzorce II je od 10:1 do 0,1:1.

3. Způsob potírání škodlivých hub, vyznačující se tím, že zahrnuje ošetření škodlivých hub, místa

jejich výskytu nebo rostlin, semen, půdy, ploch, hmot nebo prostorů, které mají být před nimi chráněny sloučeninou vzorce I, jak se uvádí v nároku 1, a sloučeninou vzorce II, jak se uvádí v nároku 1.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se sloučenina vzorce I, jak se uvádí v nároku 1, a sloučenina vzorce II, jak se uvádí v nároku 1, používají souběžně, což je buď dohromady nebo odděleně nebo postupně.

5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se škodlivé houby, místa jejich výskytu nebo rostliny, semena, půda, plochy, hmoty nebo prostory, které mají být před nimi chráněny, ošetří sloučeninou vzorce I, jak se uvádí v nároku I, v množství od 0,005 do 0,5 kg.ha⁻¹.

6. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se škodlivé houby, místa jejich výskytu nebo rostliny, semena, půda, plochy, hmoty nebo prostory, které mají být před nimi chráněny, ošetří sloučeninou vzorce II, jak se uvádí v nároku I, v množství od 0,05 do 0,5 kg.ha⁻¹.

7. Použití sloučeniny vzorce I, jak se uvádí v nároku 1, pro přípravu fungicidně účinných synergických směsí podle nároku 1.

8. Použití sloučeniny vzorce II, jak se uvádí v nároku 1, pro přípravu fungicidně účinných synergických směsí podle nároku 1.

9. Prostředek podle nároku 1, s podmínkou, že je ze dvou částí, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jedna část obsahuje sloučeninu vzorce I, jak se dále uvádí v nároku 1,

2.03.00

- 14 -

v pevném nebo kapalném nosiči a druhá část obsahuje sloučeninu vzorce II, jak se uvádí v nároku 1, v pevném nebo kapalném nosiči.