



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 212 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 03473
(22) A bejelentés napja: 1995. 06. 08.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 44 21 041.8 1994. 06. 17. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 95/02210
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 95/35033

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 47/04
A 01 N 37/50

(40) A közzététel napja: 1997. 06. 30.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1998. 10. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Ammermann, Eberhard, Heppenheim (DE)
dr. Hampel, Manfred, Neustadt (DE)
dr. Lorenz, Gisela, Hambach (DE)
dr. Mappes, Dietrich, Westheim (DE)
Schelberger, Klaus, Gönheim (DE)

(73) Szabadalmaz:

BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képvisező:

S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Oxim-éter-karbonsav-észtert és ftálimidszármazékot tartalmazó, szinergetikus hatású fungicid keverékek, ezt tartalmazó fungicid készítmények és alkalmazásuk

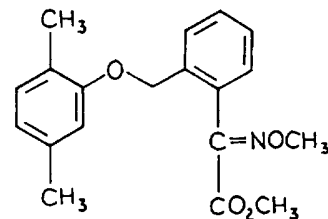
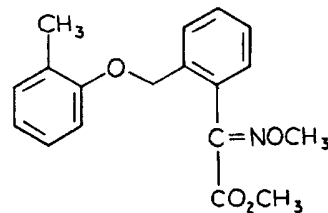
KIVONAT

A találmány tárgyát szinergetikus hatású fungicid keverékek képezik, amelyek

a) az (Ia) vagy (Ib) képletű oxim-éter-karbonsav-észtert és

b) 1,2,4,6-tetrahidro-N-(triklórmetil-tio)-ftálimidet (kaptán) vagy N-(triklór-metil-tio)-ftálimidet (folpet) tartalmazzák, ahol az a) komponens b) komponenshez viszonyított tömegaránya (1:1)–(1:1000).

A találmány tárgyát képezik továbbá a fenti szinergetikus hatású fungicid keveréket 0,1–95 tömeg%-ban tartalmazó fungicid készítmények, valamint a készítménnyel történő gombák elleni védekezési eljárás, továbbá az a) és b) szerinti vegyületek alkalmazása fungicid keverék előállítására.



HU 215 212 B

A találmány tárgyát olyan szinergetikus hatású fungicid keverékek képezik, amelyek

a) (Ia) vagy (Ib) képletű oxim-éter-karbonsav-észtert és b) (II) vagy (III) képletű ftálimidszármazékot tartalmaznak, ahol az a) komponens b) komponenshez viszonyított tömegaránya (1:1)–(1:1000).

A találmány tárgyát képezik továbbá szinergetikus hatású fungicid készítmények, amelyek 0,1–95 tömeg%-ban egy találmány szerinti szinergetikus hatású fungicid keveréket tartalmaznak a növényvédő szer készítményekben szokásosan alkalmazott segédanyagokkal együtt.

A találmány továbbá egy eljárásra is vonatkozik kórokozó gombák elleni védekezésre a találmány szerinti szinergetikus hatású készítmények kijuttatásával a kórokozó gombákra vagy életterükre.

A találmány tárgyát képezi továbbá az (Ia), (Ib), (II) és (III) képletű vegyületek alkalmazása a fenti szinergetikus hatású fungicid keverékek előállítására.

Az (Ia) és (Ib) képletű vegyületek, előállításuk és a kórokozó gombák elleni hatásuk (fungicid) ismert a szakirodalomból (EP-A 253–213 számú európai közrebecsátási irat).

Ugyancsak ismertek a (II) és (III) képletű ftálimidszármazékok (2,553,770, 2,553,771 és 2,553,776 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások), valamint előállításuk és kórokozó gombák elleni hatásuk.

Tekintettel az ismert vegyületek alkalmazási mennyiségeinek csökkentésére és hatásspektrumának javítására, a találmány célja olyan keverékek kidolgozása volt, amelyek esetében a kijuttatott hatóanyagok együttes mennyiségének csökkenése a kórokozó gombák elleni fokozott hatással jár együtt (szinergetikus hatású keverékek).

Célkitűzésünknek a bevezetőben leírt keverékek felelnek meg. Úgy találtuk továbbá, hogy az (Ia) vagy (Ib) és (II) képletű, illetve az (Ia) vagy (Ib) és (III) képletű vegyületek egyidejű, együttesen vagy külön-külön történő alkalmazása vagy az (Ia), (Ib), (II), illetve a (III) képletű vegyületek egymás után történő alkalmazása jobb hatást eredményez a kórokozó gombák ellen, mint a vegyületek külön-külön.

Az (Ia) és (Ib) képletű vegyületek a C=N kettős kötés következtében E- vagy Z-konfigurációjúak lehetnek (a karbonsavcsoportra vonatkoztatva). Ennek megfelelően a találmány szerinti keverékekben tiszta E- vagy Z-izomerek alakjában vagy E/Z-izomer-keverékeként fordulhatnak elő. Előnyösnek találtuk az E/Z-izomerkeverék vagy az E-izomer alkalmazását; különösen előnyös az E-izomer.

A keverékek előállításához előnyös (Ia), (Ib), (II) és (III) képletű tiszta hatóanyagokat alkalmazni, amelyekhez igény szerint további, a kórokozó gombák vagy más kártevők, például rovarok, takácsatkák vagy fonálférgék elleni hatóanyagok vagy gyomirtó vagy növényi növekedésszabályozó hatóanyagok vagy növényi tápanyagok keverhetők.

A találmány szerinti keverékek, illetve ezek komponenseinek egyidejű együttes vagy külön-külön történő alkalmazása kiváló hatást mutat a növénypatogén gom-

bák széles spektruma, különösen az *Ascomycetes* és *Basidiomycetes* osztályokba tartozó gombák ellen. Ezek részben szisztematikus hatásúak, és ezért mind lomb- mind talajfungicidként alkalmazhatók.

5 Különös jelentősége van számos gombabetegség elleni védekezésnek olyan kultúrnövényeken, mint az árpa, búza, cukornád, dísznövények, fűfélék, gyapot, gyümölcsök, kávé, kukorica, rizs, rozs, szója, szőlő, zab, zöldségek (uborka, bab, kabakosok) és számos, a mag-
10 jáért termesztett növény.

A találmány szerinti szinergetikus hatású fungicid keverékek különösen alkalmasak a következő növény-
patogén gombák elleni védekezésre: *Erysipe graminis* (liszthar-
15 *ma*) gabonákon, *Erysipe cichoracearum* és *Sphaerotheca fuliginea* kabakosokon, *Podosphaera leucotricha* almán, *Uncinula necator* szőlőn, *Puccinia*-
fajok gabonákon, *Rhizoctonia*-fajok gyapoton és pázsit-
füféléken, *Ustilago*-fajok gabonákon és cukornádon, *Venturia inaequalis* (varasodás) almán, *Helmint-
20 hosphorium*-fajok gabonákon, *Septoria nodorum* búzán, *Botrytis cinerea* (szürkepenész) szamócán és szőlőn, *Cercospora arachidicola* földimogyorón, *Pseudo-
cercospora herpotrichoides* búzán és árpán, *Pyricularia oryzae* rizsen, *Phytophthora infestans* burgo-
25 nyán és paradicsomon, *Plasmopara viticola* szőlőn, *Alternaria*-fajok zöldségnövényeken és gyümölcsökön, valamint *Fusarium*- és *Verticillium*-fajok.

Ezenkívül anyagvédelemre (például faanyagok vé-
delmére) is alkalmazhatók, például a *Paecilomyces variotii* ellen.
30

A találmány szerinti keverékek komponensei egy-
idejűleg, egyszerre vagy külön-külön alkalmazhatók
azzal, hogy külön történő alkalmazás esetén a sorrend-
nek általában nincs hatása a védekezés eredményére.

35 A találmány szerinti keverékek az a) és b) kompon-
enst (1:1)–(1:1000) tömegarányban, előnyösen
(1:1)–(1:500) tömegarányban, különösen előnyösen
(1:3)–(1:300) tömegarányban tartalmazzák.

A találmány szerinti keverékek kijuttatási mennyisé-
40 ge a kívánt hatás fajtájától függ, és 0,02–5 kg/ha, elő-
nyösen 0,05–3,5 kg/ha, legelőnyösebben 0,1–3,5 kg/ha
mennyiségek között van. Az (Ia), illetve (Ib) képletű
vegyület kijuttatási mennyiségei 0,005–0,5 kg/ha, elő-
nyösen 0,01–0,5 kg/ha, még előnyösebben
45 0,01–0,3 kg/ha. A (II) illetve (III) képletű vegyületek ki-
juttatási mennyiségei az előbbieknél megfelelően
0,1–5 kg/ha, előnyösen 0,1–3,5 kg/ha között vannak.

Magcsávázás esetében a keverék kijuttatási mennyi-
sége általában 0,001–50 g/kg mag, előnyösen
50 0,01–10 g/kg mag, különösen előnyösen 0,01–5 g/kg
mag.

A növénypatogén gombák elleni védekezés történ-
het a találmány szerinti keverék a) és b) komponensé-
nek külön-külön vagy együtt történő alkalmazásával,
55 vagy a találmány szerinti keverékkel végzett permete-
zéssel vagy porozással magokra, növényekre vagy a
talajra a növények elvetése előtt vagy után, vagy a nö-
vények kikelése előtt vagy után.

A találmány szerinti szinergetikus hatású fungicid
60 keverékek közvetlenül készítmények formájában, pél-

dául permetezőoldatok, porok vagy szuszpenziók, diszperziók, emulziók, olajos diszperziók, kenőcsök, porózszerek, szórószerek vagy granulátumok alakjában készíthetők el és permetezés, ködképzés, porozás, kiszórás vagy locsolás útján alkalmazhatók. A feldolgozási forma az alkalmazás céljától függ; minden esetben biztosítani kell a találmány szerinti keverékek lehetőleg finom és egyenletes eloszlását.

A találmány szerinti fungicid készítmények ismert módokon, például oldószerek és/vagy hordozóanyagok hozzáadásával állíthatók elő. A készítményekhez szokásos módon inert adalékanyagok, például emulgeálószeresek vagy diszpergálószeresek is keverhetők.

Felületaktív anyagként aromás szulfonsavak, például lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalin-szulfonsavak alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammóniumsói, továbbá zsírsavak, alkil- és (alkil-aril)-szulfonátok, alkil-, lauril-éter és zsíralkohol-szulfátok, valamint szulfatált hexa-, hepta- és oktadekanol-sók vagy zsíralkohol-glikol-éterek, a szulfonált naftalin és származékainak formaldehiddel képezett kondenzációs termékei, naftalinok, illetve naftalin-szulfonsavak fenollal és formaldehiddel képezett kondenzációs termékei, poli(oxi-etilén)-oktil-fenol-éter, etoxilált izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol-, alkil-fenol- vagy tributil-fenil-poliglikol-éter, alkil-aril-poliéter-alkohol, izotridecyl-alkohol, zsíralkohol-etilén-oxid kondenzátum, etoxilált ricinusolaj, poli(oxi-etilén)-alkil-éter vagy poli(oxi-propilén), lauril-alkohol-poliglikol-éter-acetát, szorbit-észter, lignin-szulfitlúg vagy metil-cellulóz jöhet számításba.

Por alakú szóró- vagy porozószerek a találmány szerinti keverékek és egy szilárd hordozóanyag összekeverésével vagy összeörlésével állíthatók elő.

Granulátumok (például bevonatos, átitatott vagy homogén granulátumok) szokásos módon, a hatóanyagoknak vagy a hatóanyagoknak egy szilárd hordozóhoz való kötésével készíthetők.

Töltőanyagként, illetve szilárd hordozóanyagként például földásványok, mint szilikagél, kovasavak, kova-gélek, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, kaolin, lösz, agyag, dolomit, kovaföld, kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium-oxid, őrlött műanyagok, valamint műtrágyák, mint az ammónium-szulfát, ammónium-foszfát, ammónium-nitrát, karbamid és növényi termékek, mint a gabonaliszt, fakéreg-, fa- és dióhéjliszt, cellulózpor vagy más szilárd hordozóanyagok szolgálhatnak.

A találmány szerinti készítmények általában 0,1–95 tömeg%, előnyösen 0,5–90 tömeg% találmány szerinti keveréket tartalmaznak a fenti szokásos segédanyagok mellett. A hatóanyagokat ehhez 90–100%-os, előnyösen 85–100%-os tisztaságban használjuk fel (NMR- vagy HPLC-analízissel mérve).

A találmány szerinti keverékeket vagy készítményeket úgy alkalmazzuk, hogy a kórokozó gombákat, életterületet, az azoktól mentesíteni kívánt növényeket, magvakat, talajokat, felületeket, anyagokat vagy helységeket a keverék vagy készítmény fungicidként hatásos, fent megadott mennyiségével kezeljük. Az alkalmazás történhet a kórokozó gomba fellépése előtt vagy után.

A találmány szerinti keverékek szinergetikus fungicid hatását az alábbi példákon mutatjuk be.

A kiértékelés a fertőzött felület (levél-, illetve paprikahüvely) százalékarányának meghatározásával történik. Ebből a százalékarányból számítjuk ki a hatás mértékét. A hatóanyag-keverék hatásának elvárt mértékét Colby képletével (Colby R. S.: Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations, Weeds 15, 20–22 (1967) számításuk ki és összehasonlítjuk a megfigyelt hatás mértékével.

Colby képlete:

$$E = x + y - x \times y / 100, \text{ ahol}$$

E az elvárt hatás mértéke a kezeletlen kontroll százalékában az „a” és „b” koncentrációjú „A” és „B” hatóanyagokból álló keverék használatakor,

x a hatás mértéke a kezeletlen kontroll százalékában az „a” koncentrációjú „A” hatóanyag alkalmazásakor,

y a hatás mértéke a kezeletlen kontroll százalékában a „b” koncentrációjú „B” hatóanyag alkalmazásakor.

A hatás mértéke 0, ha a kezelt növények fertőzöttsége megegyezik a kezeletlen kontrollnövényekével, és 100, ha a kezelt növények mentesek a fertőzéstől.

1. példa

Szürkepenész (Botrytis cinerea) elleni hatás zöldpaprikán

Zöldpaprikaszeleteket vizes hatóanyagot vagy hatóanyagokat tartalmazó készítményekkel, melyeket a következő törzsoldat hígításával készítettünk: 10% hatóanyag, 63% ciklohexanon és 27% emulgeálószer, cseppnedvesre bepermeteztük. Kétórás száradás után a paprikaszeleteket *Botrytis cinerea* spóraszuszpenziójával, amely $1,7 \times 10^6$ spórárt tartalmazott egy 2%-os biomalátoldatban, inokuláltuk. Az inokulált paprikaszeleteket végül magas páratartalmú kamrában 18 °C-on 4 napig inkubáltuk. Ezután a *Botrytis*-fertőzéseket a megfertőzött paprikaszeleteken vizuálisan kiértékeltük.

A vizuálisan kapott értékeket a fertőzött levélfelületek százalékarányára átszámoltuk, és a hatás mértékét a kezeletlen kontroll százalékában adtuk meg. Az elvárt hatás mértékét a hatóanyag-kombinációkra a Colby-képlettel számoltuk, és összehasonlítottuk a megfigyelt hatással.

A kontrolladatokat az 1a. táblázatban, a találmány szerinti keverékeket tartalmazó készítményekkel kapott adatokat pedig az 1b. táblázatban adjuk meg.

1a. táblázat

Hatóanyag	Hatóanyag-koncentráció a permetlében ppm-ben	Hatás mértéke a kezeletlen kontroll %-ában
Kontroll (kezeletlen)	(100% fertőzés)	0
Ia	10 5	30 20
Ib	50 10	70 40

1a táblázat (folytatás)

Hatóanyag	Hatóanyag-koncentráció a permetlében ppm-ben	Hatás mértéke a kezeletlen kontroll %-ában
II	100	0
	50	0
	10	0
	5	0
III	100	0
	50	0
	10	0
	5	0

1b táblázat

Találmány szerinti keverék	Megfigyelt hatás mértéke	Számított hatás mértéke*
Ia+II (10+100 ppm) Keverési arány 1:10	70	30
Ia+II (5+50 ppm) Keverési arány 1:10	40	20
Ia+II (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	80	30
Ia+II (5+5 ppm) Keverési arány 1:1	50	20
Ia+III (5+50 ppm) Keverési arány 1:10	40	20
Ia+III (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	80	30
Ia+III (5+5 ppm) Keverési arány 1:1	50	20
Ib+II (50+5 ppm) Keverési arány 10:1	89	70
Ib+II (50+50 ppm) Keverési arány 1:1	90	70
Ib+II (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	90	40
Ib+III (50+5 ppm) Keverési arány 10:1	90	70
Ib+III (10+100 ppm) Keverési arány 1:10	60	40
Ib+III (50+50 ppm) Keverési arány 1:1	90	70
Ib+III (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	90	40

A táblázat adataiból látható, hogy a megfigyelt hatás mértéke az összes, különböző arányú találmány szerinti keveréknél magasabb, mint a Colby-képlettel számított érték.

2. példa

Szürkepenész (*Botrytis cinerea*) elleni hatás paprikapalántákon

Paprikapalántákat (fajta: Neusiedler Ideal Elite) jól kifejtett 4–5 leveles korban vizes hatóanyag-készítménnyel, amelyet 10% hatóanyagot, 63% ciklohexanont és 27% emulgeálószer tartalmazó törzsoldatból hígítottunk, cseppnedvességig bepermeteztük. A rákövetkező napon a kezelt növényeket *Botrytis cinerea* spóraszuspenziójával, amely $1,7 \times 10^6$ spórát tartalmazott 2%-os biomaláta-oldatban, inokuláltuk. Végül a kísérleti növényeket klímakamrában 22–24 °C-on és magas nedvességtartalomnál inkubáltuk. Öt nap múlva a gombafertőzés kiterjedését a leveleken vizuálisan százalékosan megbecsültük.

A kontrolladatokat a 2a. táblázatban, a találmány szerinti keverékeket tartalmazó készítményekkel kapott adatokat pedig a 2b. táblázatban adjuk meg.

2a. táblázat

Hatóanyag	Hatóanyag koncentráció a permetlében ppm-ben	Hatás mértéke a kezeletlen kontroll %-ában
Kontroll (kezeletlen)	(87% fertőzés)	0
Ia	50	66
	10	0
	5	0
Ib	100	77
	50	43
	10	9
II	5	0
	10	0
III	100	20
	50	20
	10	0
	5	0

2b. táblázat

Találmány szerinti keverék	Megfigyelt hatás mértéke	Számított hatás mértéke*
Ia+II (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	83	0
Ia+II (5+5 ppm) Keverési arány 1:1	41	0
Ia+II (5+50 ppm) Keverési arány 1:10	92	20
Ia+II (50+50 ppm) Keverési arány 1:1	94	73
Ia+III (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	83	0
Ia+III (5+5 ppm) Keverési arány 1:1	54	0
Ib+II (50+5 ppm) Keverési arány 10:1	76	43
Ib+II (10+10 ppm) Keverési arány 1:1	98	9

2b táblázat (folytatás)

Találmány szerinti keverék	Megfigyelt hatás mértéke	Számított hatás mértéke*
Ib+II (100+10 ppm) Keverési arány 10:1	95	77
Ib+III (50+5 ppm) Keverési arány 10:1	83	43
Ib+III (10+100 ppm) Keverési arány 1:10	100	27
Ib+III (5+50 ppm) Keverési arány 1:10	100	20
Ib+III (50+50 ppm) Keverési arány 1:1	100	54
Ib+III (5+5 ppm) Keverési arány 1:1	83	0

*Colby-képlettel számítva

A kísérleti adatokból látható, hogy a megfigyelt hatás mértéke a találmány szerinti keverékekben minden keverési arány mellett magasabb, mint a Colby-képlettel számított hatás mértéke.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szinergetikus hatású fungicid keverék, amely
 - a) (Ia) vagy (Ib) képletű oxim-éter-karbonsav-észtert és
 - b) (II) vagy (III) képletű ftálimidszármazékot tartalmaz, ahol az a) komponens b) komponenshez viszonyított tömegaránya (1:1)–(1:1000).
2. Az 1. igénypont szerinti fungicid keverék, amely
 - a) (Ia) vagy (Ib) képletű oxim-éter-karbonsav-észtert és

- b) (II) képletű ftálimidszármazékot tartalmaz.
3. Az 1. igénypont szerinti fungicid keverék, amely
 - a) (Ia) vagy (Ib) képletű oxim-éter-karbonsav-észtert és
 - b) (III) képletű ftálimidszármazékot tartalmaz.
5. 4. Szinergetikus hatású fungicid készítmény, amely 0,1–95 tömeg%-ban egy 1. igénypont szerinti szinergetikus hatású fungicid keveréket tartalmaz a növényvédő szer készítményekben szokásosan alkalmazott segédanyagokkal együtt.
10. 5. Eljárás kórokozó gombák elleni védekezésre, *azzal jellemezve*, hogy a kórokozó gombákat, életterüket vagy azoktól mentesíteni kívánt növényeket, magvakat, talajokat, felületeket, anyagokat vagy helységeket a gombák megjelenése előtt vagy után egy 4. igénypont szerinti készítménnyel hektáronként 0,02–5 kg hatóanyag-keverék mennyiségben, magcsávázás esetén 0,001–50 g hatóanyag-keverék/kg mag mennyiségben kezeljük.
20. 6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hatóanyag-keverék komponenseit egyidejűleg együttesen vagy külön-külön vagy egymást követően juttatjuk ki a kezelendő területre.
25. 7. Az (Ia) képletű vegyület alkalmazása egy 1. igénypont szerinti szinergetikus hatású fungicid keverék előállítására.
8. Az (Ib) képletű vegyület alkalmazása egy 1. igénypont szerinti szinergetikus hatású fungicid keverék előállítására.
30. 9. A (II) képletű vegyület alkalmazása egy 1. igénypont szerinti szinergetikus hatású fungicid keverék előállítására.
10. A (III) képletű vegyület alkalmazása egy 1. igénypont szerinti szinergetikus hatású fungicid keverék előállítására.

