



(12) **Øversettelse av
europeisk patentskrift**

(11) **NO/EP 2193715 B1**

NORGE

(19) NO
(51) Int Cl.
A01N 43/56 (2006.01)

Patentstyret

- (21) Oversettelse publisert 2011.11.07
- (80) Dato for Den Europeiske Patentmyndighets publisering av det meddelte patentet: 2011.08.31
- (86) Europeisk søknadsnr: 10157577.7
- (86) Europeisk innleveringsdag 2008.04.23
- (87) Den europeiske søknadens Publiseringsdato 2010.06.09
- (30) Prioritet 2007.04.25 EP 07008370
- (84) Utpekte stater AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
- Utpekte samarbeidende stater: AL BA MK RS
- (62) Avdelt fra EP2150113, med inndato 2008.04.23
- (73) Innehaver Syngenta Participations AG., Schwarzwaldallee 2154058 Basel, Sveits
- (72) Oppfinner Tobler, Hans, Birsigstrasse 1294054, Basel, Sveits
Walter, Harald, Syngenta Crop Protection Mönchwilen AG, Schaffhauserstrasse4332, Stein, Sveits
Haas, Ulrich Johannes, Syngenta Crop Protection Mönchwilen AG, Schaffhauserstrasse4332, Stein, Sveits
- (74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge

-
- (54) Benevnelse **Fungicide sammensetninger**
- (56) Anførte publikasjoner WO-A-2004/035589 B1, WO-A1-2007/048556 B1, WO-A-2006/037632 B1

Den foreliggende oppfinnelse vedrører nye fungicide sammensetninger egnet for kontroll av sykdommer forårsaket av fytopatogener, spesielt fytopatogene sopper, og en fremgangsmåte for å kontrollere sykdommer på nytteplanter, spesielt rustsykdommer på soyabønneplanter.

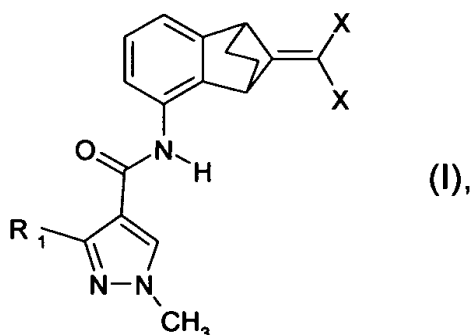
5

Det er kjent fra WO 04/35589 og WO 06/37632 at visse trisykliske aminderivater og blandinger omfattende nevnte aminderivater har biologisk aktivitet mot fytopatogene sopper. På den andre siden er forskjellige fungicide forbindelser fra forskjellige kjemiske klasser velkjente som plantefungicider for anvendelse i forskjellige avlinger av dyrkede planter. Imidlertid tilfredsstillende avlingstoleranse og aktivitet mot fytopatogene plantesopper ikke alltid behovene innen jordbruk i mange henseender og aspekter. For eksempel var det tidligere, i de viktigste områdene for dyrking av soyabønner, ikke kjent noen økonomisk signifikante fytopatogener. I den senere tid har det imidlertid vært en økning i alvorlige rustinfeksjoner i soyabønneavlinger i Sør-Amerika ved den skadelige soppen *Phakopsora pachyrhizi* som har resultert i betydelige utbyttestap. De fleste vanlige fungicider er uegnede for å kontrollere rust i soyabønner eller deres virkning mot *Phakopsora pachyrhizi* er utilfredsstillende.

På bakgrunn av de ovenfor nevnte behovene innen jordbruk for å øke avlingstoleransen og/eller å øke aktiviteten mot fytopatogene sopper, så som *Phakopsora pachyrhizi*, foreslås det derfor, i følge den foreliggende oppfinnelse, en ny sammensetning som er egnet for å kontrollere sykdommer forårsaket av fytopatogener omfattende

25 en sammensetning egnet for kontroll av sykdommer forårsaket av fytopatogener omfattende

(A) en forbindelse av formel I



30

3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-diklormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.1); 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-difluormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.2); og 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-dibrommetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.3).

Angivelsen av substituent X som klor, fluor eller brom betyr at begge substituentene X har samme betydning.

10 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de forbindelsene som omfatter som komponent A) en forbindelse av formel (I), hvori R₁ er trifluormetyl. Ytterligere foretrukne forbindelser av formel (I) er:

1-metyl-3-trifluormetyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-diklormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.4);

15 1-metyl-3-trifluormetyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-difluormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.5); og

1-metyl-3-trifluormetyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-dibrommetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.6).

20 Spesielt foretrukne sammensetninger i følge oppfinnelsen omfatter som komponent (A) en forbindelse valgt fra 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-diklormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.1) og 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-difluormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.2), og som komponent (B) cyprodinil.

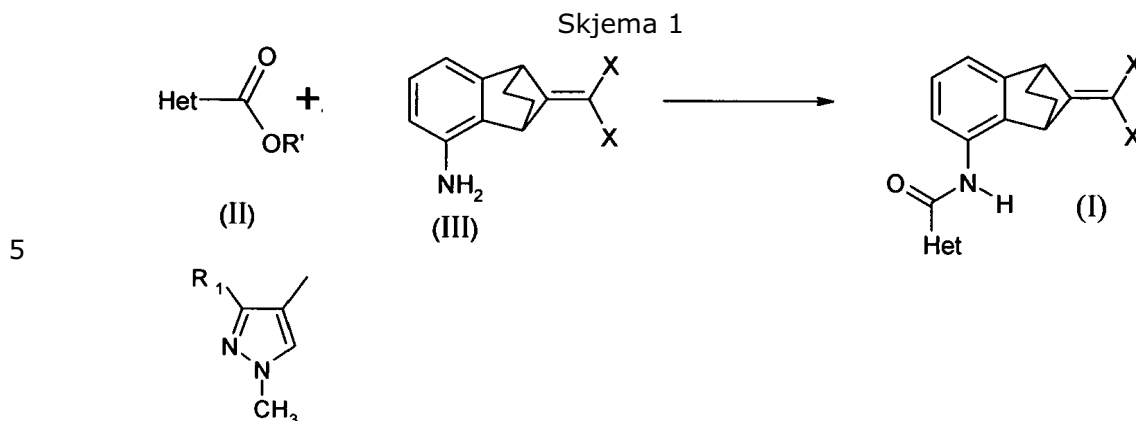
Ytterligere spesielt foretrukne sammensetninger i følge oppfinnelsen omfatter som komponent (A) forbindelsen 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-diklormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.1)

30 og som komponent (B) cyprodinil.

Ytterligere spesielt foretrukne sammensetninger i følge oppfinnelsen omfatter som komponent (A) forbindelsen 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-difluormetyliden-benzonorboren-5-yl)amid (forbindelse A-1.2)

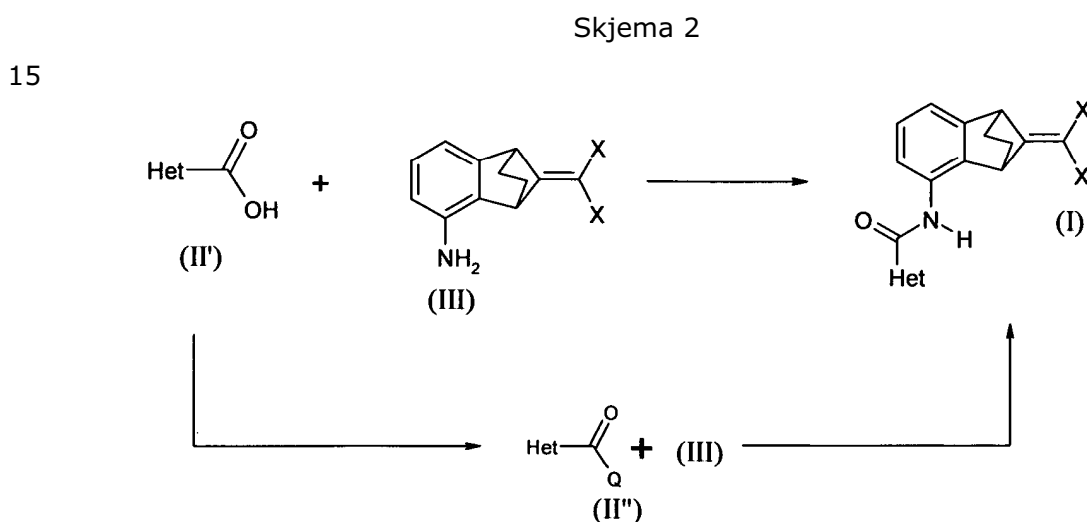
35 og som komponent (B) cyprodinil.

Forbindelsene av formel (I) kan fremstilles som beskrevet nedenfor med henvisning til reaksjonsskjemaer 1 til 3.



Som vist i skjema 1, kan en forbindelse av formel (I), hvor R_1 og X er som definert ovenfor, syntetiseres ved å reagere en forbindelse av formel (II), hvor R_1 er som definert ovenfor og R' er C_{1-5} alkyl, med et anilin av formel (III), hvor X er som definert ovenfor, i nærvær av $\text{NaN}(\text{TMS})_2$ ved -10°C til omgivelsestemperatur, fortrinnsvis i tørr THF, som beskrevet av *J. Wang et al. Synlett, 2001, 1485.*

10

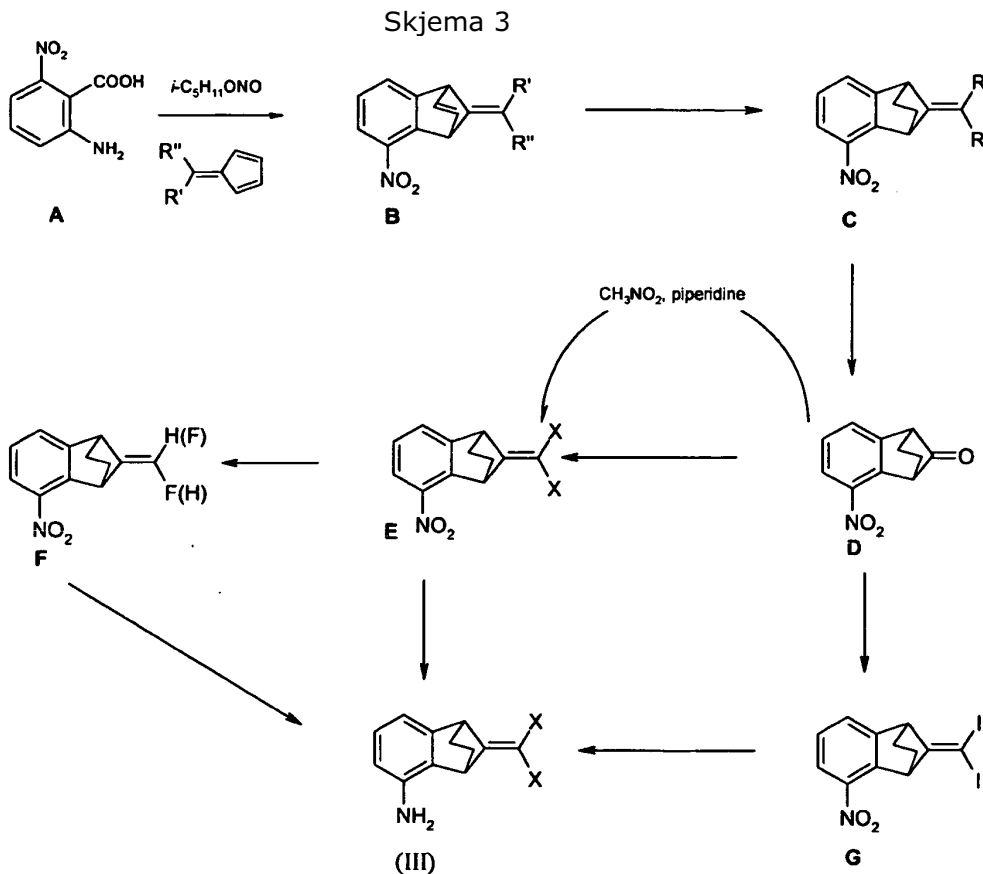


Alternativt, som vist i skjema 2, kan en forbindelse av formel (I), hvor Het er som definert i skjema 1, R_1 og X er som definert ovenfor, fremstilles ved å reagere en forbindelse av formel (II'), hvor Het er som definert ovenfor, med anilin av formel (III), hvor X er som definert ovenfor, i nærvær av et aktiverende middel, så som BOC-Cl (bis-(2-okso-3-oksazolidinyl)forfinsyre), og to ekvivalenter

20

av en base, så som trietylamin, i et løsningsmiddel, så som diklormetan (som beskrevet for eksempel av J. Cabre *et al*, *Synthesis* **1984**, 413) eller ved å reagere en forbindelse av formel (II'), hvor Het er som definert ovenfor og Q er klor, fluor eller brom, med et anilin av formel (III), hvor X er som definert ovenfor, i nærvær av én ekvivalent av en base, så som trietylamin eller natrium eller kaliumkarbonat eller bikarbonat, i et løsningsmiddel, så som diklormetan, etylacetat eller *N,N*-dimetylformamid, fortrinnsvis ved -10 til 30 °C. Forbindelsen av formel (II'') oppnås fra en forbindelse av formel (II') ved behandling med et halogenerende middel, så som tonylklorid, tonylbromid, oksalylklorid, fosgen, SF₄/HF, DAST ((dietylamino)svoveltrifluorid) eller Deoxo-Fluor ([bis(2metoksyetyl)amino]svoveltrifluorid) i et løsningsmiddel, så som toluen, diklormetan eller acetonitril.

Forbindelsene (II) og (II') er generelt kjente forbindelser og kan fremstilles som beskrevet i den kjemiske litteraturen eller oppnås fra kommersielle kilder. Forbindelsen (III) er en ny forbindelse og kan fremstilles som beskrevet under henvisning til skjema 3.



Som vist i skjema 3 kan forbindelsen av formel (III) fremstilles ved en *Bechamp* reduksjon eller ved andre etablerte fremgangsmåter, for eksempel ved selektiv katalytisk hydrogenering av nitroforbindelsene (E), (F) og (G).

5

9-dihalogenmetylidene-5-nitro-benzonorbornene (E), hvor X er klor, brom eller fluor, kan oppnås ved *Wittig* olefinering av ketonene (D) med *in situ* generert dihalogenmetylidene fosforaner $R'''_3P=C(R^4)R^5$, hvor R''' er trifenyl, tri C_{1-4} alkyl eller tridimetylamin og X er halogen, i henhold til, eller i analogi med, fremgangsmåten beskrevet av H.D.Martin *et al*, *Chem. Ber.* 118, 2514 (1985), S. Hayashi *et al*, *Chem. Lett.* 1979, 983 eller M. Suda, *Tetrahedron Letters*, 22, 1421 (1981).

10

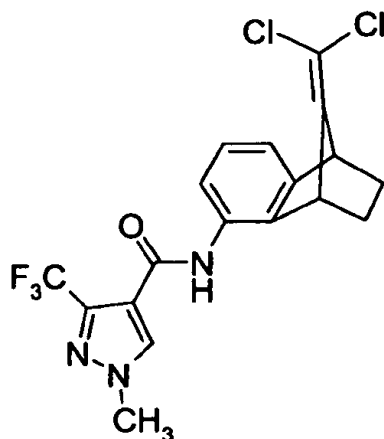
Forbindelser av formel (I) kan oppnås som beskrevet i eksempler H1 til H7.

15

EKSEMPEL 1

Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 1-metyl-3-trifluormetyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-diklormetylidene-benzonorbornen-5-yl)amid (forbindelse A-1.4):

20



9-diklormetylen-5-amino-benzonorbornen (175 mg, 0,729 mmol, fremstilt som beskrevet i eksempel 6) i diklormetan (10 ml) ble omsatt med 1-metyl-3-trifluormetyl-1H-pyrazol-karboksylysyre (170 mg, 0,874 mmol, 1,2 ekv.) i nærvær av bis-(2-okso-3-oksazolidinyl)-fosfinsyreklorid (278 mg, 1,09 mmol, 1,5 ekv.) og trietylamin (184 mg, 1,821 mmol, 2,5 ekv.) ved omgivelsestemperatur

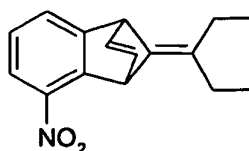
25

under omrøring i 23 timer. Reaksjonsblandingen ble ekstrahert med mettet natriumbikarbonatoppløsning og mettet saltvannsoppløsning, tørket over Na_2SO_4 og rensset på silikagel i etylacetat-heksan (1:1). Det ble oppnådd 210 mg (69 % av teoretisk) av 1-metyl-3-trifluormetyl-1H-pyrazol-4-karboksylsyre(9-diklor-metyliden-benzonorbornen-5-yl)amid (forbindelse A-1.4, smp. 179-181 °C).

EKSEMPEL 2

Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 9-(3-pentyliden)-5-nitro-benzonorbornadien:

10



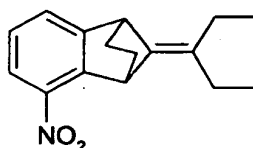
Til en godt omrørt oppløsning av isopentylnitritt (2,31 ml, 1,3 ekv.) i dimetoksyetan (50 ml) ved 58 °C ble en blanding av 6-nitroantranilsyre (2,76 g, 1 ekv.) og 6,6-dietylfulven (6,45 g av 79 % renhet, 2,5 ekv.) oppløst i 25 ml dimetoksyetan tilsatt dråpevis i løpet av 8 minutter mens temperaturen steg til 67 °C. Etter 30 minutter ble den mørke reaksjonsblandingen inndampet og rensset på silikagel i heksan-etylacetat-(20:1) for å gi 3,02 g (78 %) av det ønskede produktet som en olje som størknet ved romtemperatur (smp. 60-61 °C).

20

EKSEMPEL 3

Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 9-(3-pentyliden)-5-nitro-benzonorbornen:

25



9-(3-pentyliden)-5-nitro-benzonorbornadien (7,97 g fremstilt som beskrevet i Eksempel 2) i THF (70 ml) ble hydrogenert ved 20 °C i nærvær av $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (Wilkinson's katalysator: 0,8 g). Reaksjonen opphørte etter opptak av én ekvivalent hydrogen. Inndampning og filtrering av råproduktet på silikagel i etylacetat-

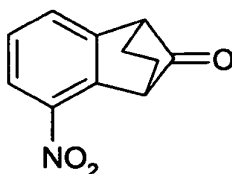
30

heksan-(100:2) ga det ønskede produktet som en olje (7,90 g) som størknet ved henstand ved romtemperatur (smp. 69–56 °C).

EKSEMPEL 4

5

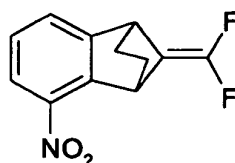
Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 9-okso-5-nitro-benzonorbornen



9-(3-pentyliden)-5-nitro-benzonorbornen (7,0 g, 27,2 mmol; fremstilt som
 10 beskrevet i Eksempel 3) oppløst i diklormetan (300 ml) og metanol (5 ml) ble
 ozonbehandlet (2,8 l O₂/min., 100 Watt, tilsvarende 9,7 g O₃/t) ved -70 °C inntil
 en vedvarende blåfarge ble observert (etter ca. 15 minutter). Reaksjonsblan-
 dingen ble spylt med nitrogengass. Trifenyfosfin (8,4 g, 32,03 mmol, 1,18 ekv.)
 ble tilsatt og temperaturen ble tillatt å oppvarmes til 20–25 °C. Etter avdamp-
 15 ning av løsningsmidlet ble resten rensset på silikagel i heksan-EtOAc-3:1 for å gi
 5,2 g av forbindelse 36.01 (smp. 112–114°C).

EKSEMPEL 5

20 Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 9-difluormetyliden-5-nitro-
 benzonorbornen



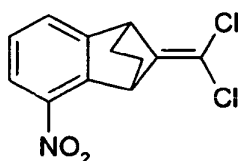
25 Til en oppløsning av dibromdifluormetan (6,30 g, 30 mmol) ved 0 °C i THF (50
 ml) ble det tilsatt tris-(dimetylamino)-fosfan (10.1 g ved 97 %, ekvivalent med
 11,2 ml, 60 mmol) i THF (30 ml) i løpet av 20 minutter. Til den resulterende
 suspensjonen ble det, etter omrøring i 1 time ved romtemperatur, dråpevis til-
 satt en oppløsning av 9-okso-5-nitro-benzonorbornen (6,10 g, 30 mmol; frem-
 30 stilt som beskrevet i Eksempel 4) i THF (20 ml) i løpet av 25 minutter, etterfulgt
 av omrøring i 21 timer. Suspensjonen ble hullet på isvann og ekstrahert med

etylacetat. Rensing på silikagel i etylacetat-heksan-(1:4) ga 4,675 g 9-difluormetyliden-5-nitro-benzonorbornen (smp. 99–101 °C).

EKSEMPEL 6

5

Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 9-diklormetyliden-5-nitro-benzonorbornen

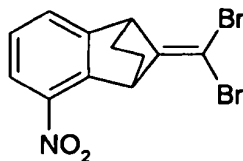


- 10 Tørr karbontetraklorid (5,9 g, 33 mmol) ble omsatt med trifenylfosfin (14,46 g, 55.1 mmol) i diklormetan (30 ml) ved romtemperatur i 1 time. 9-okso-5-nitrobenzonorbornen (5,60 g, 27,56 mmol; fremstilt som beskrevet i Eksempel 4) i diklormetan (10 ml) ble tilsatt dråpevis og omrørt i 20 timer ved romtemperatur. Etter vandig opparbeidelse (isvann) og ekstraksjon med diklormetan ble
- 15 råproduktet rensert på silikagel i etylacetat-heksan-(1:4) for å oppnå det ønskede 9-diklormetyliden-5-nitro-benzonorbornen (1,83 g; smp. 136–137 °C). Noe utgangsmateriale (4,06 g) ble gjenvunnet.

EKSEMPEL 7

20

Dette eksemplet illustrerer fremstillingen av 9-dibrommetyliden-5-nitro-benzonorbornen



- Karbontetrabromid (4,66 g ved 98 %, 13,8 mmol) ble omsatt under omrøring med trifenylfosfin (7,23 g, 27,6 mmol) i diklormetan (50 ml) i 50 minutter ved romtemperatur. 9-okso-5-nitro-benzonorbornen (2,8 g, 13,8 mmol; fremstilt som beskrevet i Eksempel 4) i diklormetan (10 ml) ble tilsatt dråpevis og omrørt over natten ved romtemperatur. Vandig opparbeidelse (isvann) og ekstraksjon med diklormetan etterfulgt av kolonnekromatografi (etylacetat-heksan-(1:9) av
- 30 råproduktet ga det ønskede produktet 9-dibrommetyliden-5-nitro-benzonorbornen (2,1 g, smp. 153–155 °C).

Tabell 1

Tabell 1 viser smeltepunkt og NMR-data, alle med CDCl_3 som løsningsmiddel, med mindre annet er angitt, for forbindelser av formel (I). I tabellen er temperaturer gitt i grader celsius, "NMR" betyr kjernemagnetisk resonansspektrum og følgende forkortelser anvendes:

smp. = smeltepunkt	b.p. = kokepunkt
10 s = singlett	br = bred
d = dublett	dd = dobbeldubletter
t = tripplett	k = kvartett
m = multipllett	ppm = deler per million
THF = tetrahydrofuran	

15

Forbindelse	smp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ protonskift δ (ppm) (CDCl_3)
A-1.1	179–181	8,06 (s,1H), 7,69 (d overlappet ved brd signal, utbyttbart med D_2O , 2H), 7,18 (t, 1H), 7,06 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,96 (m, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,51 (m, 1H), 1,39 (m, 1H)
A-1.2	137–143	8,06 (s, 1H), 7,68 (brd, utbyttbart med D_2O , 1H), 7,67 (d, 1H), 7,14 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,94 (m, 2H), 2,06 (m, 2H), 1,48 (m, 1H), 1,36 (m, 1H)
A-1.3	198–200	8,06 (s, 1H), 7,71 (d, 1H), 7,68 (brd, utbyttbart med D_2O , 1H), 7,18 (t, 1H), 7,05 (d, 1H), 4,00 (s, 3H), 3,95 (m, 1H), 3,93 (m, 1H), 2,12 (m, 2H), 1,50 (m, 1H), 1,38 (m, 1H)
A-1.4	183–188	7,78 (d, 1H), 7,70 (brd, utbyttbart med D_2O , 1H), 7,39 (brd s, 1H), 7,16 (t, 1H), 7,01 (d overlappet fra brd s, 2H), 4,00 (m, 1H), 3,94 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,10 (m, 2H), 1,51 (m, 1H), 1,38 (m, 1H)

A-1.5	133-135	7,76 (d, 1H), 7,70 (brd, utbyttbart med D ₂ O, 1H), 7,39 (brd s, 1H), 7,13 (t, 1H), 7,01 (brd s 1H), 7,00 (d, 1H), 3,98 (m, 1H), 3,93 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,04 (m, 2H), 1,49 (m, 1H), 1,36 (m, 1H)
A-1.6	155-158	7,79 (d, 1H), 7,70 (brd, utbyttbart med D ₂ O, 1H), 7,39 (brd s, 1H), 7,17 (t, 1H), 7,02 (d, 1H), 7,01 (brd s, 1H), 3,98 (m, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,11 (m, 2H), 1,50 (m, 1H), 1,39 (m, 1H).

Komponent (B) er kjent og beskrevet i "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual – A Word Compendium; Thirteenth Edition, Editor: C.D.S. Tomlin; The British Crop Protection Council] under inngangsnummeret (208)

5

Gjennom det foreliggende dokument står uttrykket "sammensetning" for de forskjellige blandinger eller kombinasjonene av komponenter (A) og (B), for eksempel i en enkelt "klar-til-blanding" form, i en kombinert sprayblanding bestående av separate formuleringer av den enkelte aktive bestanddels komponent, så som en "tankblanding", og i en kombinert anvendelse av de enkelte aktive bestanddelene når de anvendes på en trinnvis måte, dvs. ett etter det andre med en relativt kort tidsperiode, så som noen få timer eller dager. Rekkefølgen for påføring av komponentene (A) og (B) er ikke vesentlig for utførelsen av den foreliggende oppfinnelse.

15

Sammensetningene i følge oppfinnelsen er effektiv mot skadelige mikroorganismer, så som mikroorganismer som forårsaker fytopatogene sykdommer, spesielt mot fytopatogene sopp og bakterier.

20

Sammensetningene i følge oppfinnelsen er effektive spesielt mot fytopatogene sopp tilhørende følgende klasser: Ascomycetes (for eksempel *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*); Basidiomycetes (for eksempel slekten *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Phakopsora*, *Puccinia*, *Ustilago*, *Tilletia*); Fungi imperfecti (også kjent som Deuteromycetes, for eksempel *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* og *Pseudocercosporia*); Oomycetes (for eksempel *Phytophthora*,

25

Peronospora, Pseudoperonospora, Albugo, Bremia, Pythium, Pseudosclerospora, Plasmopara).

I henhold til oppfinnelsen omfatter "nytteplanter" typisk følgende arter av planter:

5 vindruer; cerealer, så som hvete, bygg, rug og havre; roer, så som sukkerroer eller fôrroer; frukter, så som kjernefrukter, stenfrukter eller myke frukter, f.eks. epler, pærer, plommer, ferskener, mandler, kirsebær, jordbær, bringebær eller bjørnebær; belgplanter, så som bønner, linser, erter eller soyabønner; oljeplanter, så som raps, sennepsfrø, valmue, oliven, solsikke, kokosnøtt, ricinusoljeplanter, kakaobønner eller jordnøtter; agurkplanter, så som gresskar, agurker eller meloner; fiberplanter, så som bomull, lin, hamp eller jute; sitrusfrukt, så som appelsiner, sitroner, grapefrukt eller mandariner; grønnsaker, så som spinat, bladsalat, asparges, kål, gulrøtter, løk, tomater, poteter, gresskarplanter eller paprika; laurbærfamilien, så som avokado, kanel eller kamfer; mais; tobakk; nøtter; kaffe; sukkerroer; te; viner; humle; durian; bananer; naturgummiplanter; torv eller ornamentale planter, så som blomster, busker, bredbladede trær eller eviggrønne trær, for eksempel nåletrær. Denne listen utgjør ingen begrensning.

20 Betegnelsen "nytteplanter" skal forstås som omfattende også nytteplanter som er gjort tolerante overfor herbicider som bromoksynil eller klasser av herbicider (så som for eksempel HPPD-inhibitorer, ALS-inhibitorer, for eksempel primisulfuron, prosulferon og trifloksysulfuron, EPSPS (5-enol-pyrovyl-shikimate-3-fosfat-syntase) inhibitorer, GS (glutamin syntetase) inhibitorer eller PPO (protoporfyrinogen-oksidas)inhibitorer) som et resultat av konvensjonelle dyrkningsfremgangsmåter eller genteknologi. Et eksempel på en avling som er gjort tolerant overfor imidazolinoner, for eksempel imazamoks, ved konvensjonelle dyrkningsmetoder (mutagenese) er Clearfield sommerraps (Canola). Eksempler på avlinger som er gjort tolerante overfor herbicider eller klasser av herbicider ved genteknologiske fremgangsmåter, omfatter glyfosat- og glufosinatresistente maisvarianter som er vanlig tilgjengelig under varemerkene RoundupReady, Herculex I og LibertyLink.

35 Betegnelsen "nytteplanter" skal forstås som innbefattende også nytteplanter som er transformert ved anvendelse av rekombinant DNA-teknikk på en slik måte at

de er i stand til å syntetisere ett eller flere selektivt virkende toksiner, som er kjent for eksempel fra toksinproduserende bakterier, spesielt de av slekten *Bacillus*.

- 5 Betegnelsen "nytteplanter" skal forstås som innbefattende også nytteplanter som er transformert ved anvendelse av rekombinante DNA-teknikker på en slik måte at de er i stand til å syntetisere antipatogene stoffer som har en selektiv virkning, så som for eksempel de såkalte "patogeneserelaterte proteinene" (PRP-er, se for eksempel EP-A-0 392 225). Eksempler på slike antipatogene stoffer og
- 10 transgene planter som er i stand til å syntetisere slike antipatogene stoffer, er kjente for eksempel fra EP-A-0 392 225, WO95/33818 og EP-A-0 353 191. Fremgangsmåtene for å fremstille slike transgene planter er generelt kjente for fagpersonen og er for eksempel beskrevet i publikasjonene nevnt ovenfor.
- 15 Betegnelsen "lokasjon" for en nytteplante som er anvendt heri, er ment å omfatte stedet hvor nytteplantene gror, hvor planteformeringsmateriale sås og hvor planteformeringsmaterialene av nytteplantene vil bli plassert i jorden. Et eksempel på en slik lokasjon er et felt hvor avlingsplanter gror.
- 20 Betegnelsen "planteformeringsmateriale" er underforstått å angi generative deler av planten, så som frø, som siden kan anvendes for formering av sistnevnte, og vegetativt materiale, så som avkutt eller knoller, for eksempel poteter. Det kan nevnes for eksempel frø (i streng forstand), røtter, frukter, rotknoller, knoller, jordstengler og deler av planter. Spirende planter og unge planter som skal for-
- 25 flyttes etter spiring eller etter gjennombrudd fra jorden, kan også nevnes. Disse unge plantene kan beskyttes før forflytning ved en total eller delvis behandling ved neddykking. Fortrinnsvis skal "planteformeringsmaterialet" forstås å betegne frø.
- 30 Sammensetningene i følge oppfinnelsen kan også anvendes innen feltet beskyttelse av lagringsvarer mot angrep av sopp. I henhold til den foreliggende oppfinnelse skal betegnelsen "lagringsvarer" forstås å betegne naturstoffer av vegetabilsk og/eller animalsk opphav og deres bearbeidede former, som er tatt fra den naturlige livssyklusen og for hvilke langvarig beskyttelse er ønsket. Lagringsva-
- 35 rer av vegetabilsk opphav, så som planter eller deler derav, for eksempel stilker, blader, rotknoller, frø, frukter eller korn, kan beskyttes i nyhøstet tilstand eller i

bearbeidet form, så som fortørket, fuktet, findelt, malt, presset eller brent. Noe som også faller under definisjonen av lagringsvarer er tømmer, enten i form av råttømmer, så som konstruksjonstømmer, elektrisitetsmaster eller barrierer, eller i form av ferdige gjenstander, så som møbler eller gjenstander fremstilt av tre.

5 Lagringsvarer av animalsk opphav er hud, lær, pels, hår og lignende. Sammensetningene i følge den foreliggende oppfinnelse kan forebygge uheldige effekter som nedbrytning, misfarging eller mugg. Fortrinnsvis forstås "lagringsvarer" å betegne naturstoffer av vegetabilsk opphav og/eller deres bearbeidede former, mer foretrukket frukter og deres bearbeidede former, så som eplefrukter, 10 stenfrukter, myke frukter og sitrusfrukter og deres bearbeidede former. I en annen foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen forstås "lagringsvarer" å betegne tre.

Et ytterligere trekk ved den foreliggende oppfinnelse er derfor en fremgangsmåte 15 for beskyttelse av lagringsvarer, som omfatter påføring på lagringsvarene av en sammensetning i følge oppfinnelsen.

Sammensetningene i følge den foreliggende oppfinnelse kan også anvendes innen feltet beskyttelse av et teknisk materiale mot angrep av sopp. I henhold til 20 den foreliggende oppfinnelse omfatter betegnelsen "teknisk materiale" papir; tepper; konstruksjonsmaterialer; kjøle- og oppvarmingssystemer; veggplater; ventilasjon og luftkondisjoneringssystemer og lignende; fortrinnsvis forstås "teknisk materiale" å betegne veggplater. Sammensetningene i følge den foreliggende oppfinnelse kan forebygge uheldige effekter så som nedbrytning, misfarging 25 eller mugg.

Sammensetningene i følge oppfinnelsen er spesielt effektive mot mjøldugg; rustsopper; bladflekkysyke-specier; tidlige plantesykdommer og muggtyper; spesielt mot Septoria, Puccinia, Erysiphe, Pyrenophora og Tapesia i cerealer; Phakopsora 30 i soyabønner; Hemileia i kaffe; Phragmidium i roser; Alternaria i poteter, tomater og gresskarplanter; Sclerotinia i torv, grønnsaker, solsikke og oljefrø raps; svartråte, rødbrann, mjøldugg, gråsopp og "dead arm"-sykdom i vinranke; Botrytis cinerea in frukter; Monilinia spp. i frukter og Penicillium spp. i frukter.

35 Sammensetningene i følge oppfinnelsen er videre spesielt effektive mot frøbårne og jordbårne sykdommer, så som Alternaria spp., Ascochyta spp., Botrytis cine-

rea, *Cercospora* spp., *Claviceps purpurea*, *Cochliobolus sativus*, *Colletotrichum* spp., *Epicoccum* spp., *Fusarium graminearum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium solani*, *Fusarium subglutinans*, *Gäumannomyces graminis*, *Helminthosporium* spp., *Microdochium nivale*, *Phoma* spp., *Prenophora graminea*, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*, *Rhizoctonia cerealis*, *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp., *Sphacelotheca reilliana*, *Tilletia* spp., *Typhula incarnata*, *Urocystis occulta*, *Ustilago* spp. eller *Verticillium* spp.; spesielt mot patogener av cerealer, så som hvete, bygg, rug eller havre; mais; ris; bomull; soyabønne; torv; sukkerroer; oljefrørops; poteter; belgfruktavlinger, så som erter, linser eller kikerter; og solsikke.

Sammensetningene i følge oppfinnelsen er videre spesielt effektive mot etterinnhøstingssykdommer, så som *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum musae*, *Curvularia lunata*, *Fusarium semitectum*, *Geotrichum candidum*, *Monilinia fructicola*, *Monilinia fructigena*, *Monilinia laxa*, *Mucor piriformis*, *Penicillium italicum*, *Penicillium solitum*, *Penicillium digitatum* eller *Penicillium expansum* spesielt mot patogener av frukter, så som eplefrukter, for eksempel epler og pærer, stenfrukter, for eksempel ferskener og plommer, sitrus, meloner, papaya, kiwi, mango, bær, for eksempel jordbær, avokado, granatepler og bananer og nøtter.

Sammensetningene i følge oppfinnelsen er spesielt nyttige for å kontrollere følgende sykdommer på følgende avlinger:

Alternaria specier i frukt og grønnsaker; *Ascochyta* specier i belgfrukter; *Botrytis cinerea* i jordbær, tomater, solsikke, belgfruktavlinger, grønnsaker og druer, så som *Botrytis cinera* på druer; *Cercospora arachidicola* i peanøtter; *Cochliobolus sativus* i cerealer; *Colletotrichum* specier i belgfruktavlinger; *Erysiphe* specier i cerealer; så som *Erysiphe graminis* på hvete og *Erysiphe graminis* på bygg; *Erysiphe cichoracearum* og *Sphaerotheca fuliginea* i gresskarplanter; *Fusarium* specier i cerealer og mais; *Gäumannomyces graminis* i cerealer og plener; *Helminthosporium* specier i mais, ris og poteter; *Hemileia vastatrix* på kaffe; *Microdochium* specier i hvete og rug; *Mycosphaerella fijiensis* i bananer; *Phakopsora* specier i soyabønner, så som *Phakopsora pachyrizi* i soyabønner; *Puccinia* specier i cerealer, bredbladede avlinger og flerårige planter; så som *Puccinia recondita* på hvete, *Puccinia striiformis* på hvete og *Puccinia recondita* på rug; *Pseudocercospora* specier i cerealer, så som *Pseudocercospora herpotrichoides* i hvete; *Phragmidium mucronatum* i roser; *Podosphaera* specier i frukter; *Pyre-*

nophora specier i bygg; så som *Pyrenophora teres* på bygg, *Pyricularia oryzae* i ris; *Ramularia collo-cygni* i bygg; *Rhizoctonia* specier i bomull, soyabønne, cerealer, mais, poteter, ris og plener, så som *Rhizoctonia solani* på poteter, ris, torv og bomull; *Rhynchosporium secalis* på bygg; *Rhynchosporium secalis* på 5 rug; *Sclerotinia* specier i plener, bladsalat, grønnsaker og oljefrørops, så som *Sclerotinia sclerotiorum* på oljefrørops og *Sclerotinia homeocarpa* på torv; *Septoria* specier i cerealer, soyabønner og grønnsaker, så som *Septoria tritici* på hvetete, *Septoria nodorum* på hvetete og *Septoria glyciner* på soyabønner; *Sphacelotheca reilliana* i mais; *Tilletia* specier i cerealer; *Ucinula necator*, *Guignardia* 10 *bidwellii* og *Phomopsis viticola* i vinranker; *Urocystis occulta* i rug; *Uromyces* specier i bønner; *Ustilago* specier i cerealer og mais; *Venturia* specier i frukter, så som *Venturia inequalis* på epler; *Monilinia* specier på frukter; *Penicillium* specier på sitrus og epler.

15 Generelt er vektforholdet mellom komponent (A) og komponent (B) fra 2000 : 1 til 1 : 1000. Et ikke-begrensende eksempel på slike vektforhold er forbindelse av formel I: forbindelse av formel B-2 er 10:1. Vektforholdet mellom komponent (A) og komponent (B) er fortrinnsvis fra 100 :1 til 1:100, mer foretrukket fra 20 :1 til 1 : 50.

20

Det er overraskende funnet at visse vektforhold mellom komponent (A) og komponent (B) er i stand til å gi opphav til synergistisk aktivitet. Et ytterligere trekk ved oppfinnelsen er følgelig sammensetninger hvori komponent (A) og komponent (B) er tilstede i sammensetningen i mengder som gir en synergistisk effekt.

25 Denne synergistiske aktiviteten fremgår fra det faktum at den fungicidiske aktiviteten av sammensetningen omfattende komponent (A) og komponent (B) er større enn summen av de fungicidiske aktivitetene for komponent (A) og komponent (B). Denne synergistiske aktiviteten utvider virkningsområdet til komponent (A) og komponent (B) på to måter. For det første er påføringsratene for 30 komponent (A) og komponent (B) nedsatt mens virkningen forblir like god, hvilket betyr at blandingen av aktiv bestanddel fremdeles oppnår en høy grad av fytopatogen kontroll selv når de to individuelle komponentene er blitt totalt ineffektive i et slikt lavt område for påføringsrate. For det andre er det en vesentlig utvidelse av spekteret av fytopatogener som kan kontrolleres.

35

En synergistisk effekt foreligger når virkningen av en aktiv bestanddelskombinasjon er større enn summen av virkningene av de individuelle komponentene. Virkningen som kan forventes E for en gitt aktiv bestanddelskombinasjon adlyder den såkalte COLBY-formelen og kan beregnes som følger (COLBY, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, Vol. 15, sidene 20–22, 1967):

ppm = milligram aktiv bestanddel (=a.i.) pr. liter sprayblanding

X = % virkning ved aktiv bestanddel A) ved anvendelse av p ppm aktiv bestanddel

10 Y = % virkning av aktiv bestanddel B) ved anvendelse av q ppm aktiv bestanddel.

I henhold til COLBY, er den ventede (additive) virkningen av aktive bestanddeler A)+B) ved anvendelse av p+q ppm aktiv bestanddel

15

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

Dersom virkningen som reelt observeres (O) er større enn den ventede virkningen (E), er virkningen av kombinasjonen superadditiv, dvs. det foreligger en synergistisk effekt. Uttrykt matematisk tilsvarer synergisme en positiv verdi for differansen av (O-E). I tilfellet med en rent komplementær addisjon av aktiviteter (ventet aktivitet) er nevnte forskjell (O-E) lik null. En negativ verdi av nevnte forskjell (O-E) angir et tap av aktivitet sammenlignet med den forventede aktiviteten.

25 Imidlertid kan, ved siden av den reelle synergistiske virkningen med hensyn til fungicidisk aktivitet, sammensetningene i følge oppfinnelsen også ha ytterligere overraskende fordelaktige egenskaper. Eksempler på slike fordelaktige egenskaper som kan nevnes er: mer fordelaktig nedbrytbarhet; forbedret toksikologisk og/eller økotoksikologisk oppførsel; eller forbedrede egenskaper for nytteplantene innbefattende: tilsynekomst, avlingsutbytte, mer utviklet rotsystem; rotkulturforbedring, økning i plantehøyde, større blader, mindre døde basalblader, sterkere rotsystem, grønnere bladfarge, mindre gjødningsmidler påkrevet, mindre frø er påkrevet, mer produktivt rotsystem, tidligere blomstring, tidligere kornmodning, mindre planteledning, forøket skuddvekst, forbedret plantekraft og

30

35 tidlig spiring.

Noen sammensetninger i følge oppfinnelsen har en systemisk virkning og kan anvendes som bladverk, jord- og frøbehandlingsfungicider.

5 Med sammensetningene i følge oppfinnelsen er det mulig å inhibere eller ødelegge de fytopatogene mikroorganismene som opptrer i planter eller i deler av planter (frukt, blomster, blad, stammer, rotknoller, røtter) i forskjellige nytteplanter, mens samtidig delene av plantene som gror senere også beskyttes mot angrep ved fytopatogene mikroorganismer.

10

Sammensetningene i følge oppfinnelsen kan påføres på de fytopatogene mikroorganismene, nytteplantene, voksestedet for disse, formeringsmaterialet for disse, lagringsvarer eller tekniske materialer som er utsatt for mikroorganismeangrep.

15

Sammensetningene i følge oppfinnelsen kan påføres før eller etter infeksjon av nytteplantene, forplantningsmaterialene derfor, lagringsvarer eller tekniske materialer forårsaket av mikroorganismene.

20

Mengden av sammensetningen i følge oppfinnelsen som skal påføres vil avhenge av forskjellige faktorer, så som de anvendte forbindelsene; gjenstanden for behandlingen, så som for eksempel planter, jord eller frø; typen behandling, så som for eksempel spraying, støving eller frøbelegging; formålet med behandlingen, så som for eksempel profylaktisk eller terapeutisk; type sopp som skal

25

kontrolleres og påføringstidspunktet.

Når det påføres på nytteplantene, blir komponent (A) typisk påført ved en rate på 5 til 2000 g a.i./ha, spesielt 10 til 1000 g a.i./ha, for eksempel 50, 75, 100 eller 200 g a.i./ha, typisk i forbindelse med 1 til 5000 g a.i./ha, spesielt 2 til

30 2000 g a.i./ha, for eksempel 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 g a.i./ha av komponent (B).

I jordbrukspraksis avhenger påføringsratene av sammensetningene i følge oppfinnelsen av typen effekt som ønskes, og varierer typisk fra 20 til 4000 g total

35 sammensetning per hektar.

Når sammensetningen i følge oppfinnelsen anvendes for behandling av frø, er rater på 0,001 til 50 g av en forbindelse av komponent (A) pr. kilo frø, fortrinnsvis fra 0,01 til 10 g per kilo frø, og 0,001 til 50 g av en forbindelse av komponent (B) per kilo frø, fortrinnsvis fra 0,01 til 10 g per kilo frø, generelt tilstrekkelig.

Sammensetningen i følge oppfinnelsen kan anvendes i en hvilken som helst konvensjonell form, for eksempel i form av en dobbeltpakke, et pulver for tørr frøbehandling (DS), en emulsjon for frøbehandling (ES), et flytbart konsentrat for frøbehandling (FS), en oppløsning for frøbehandling (LS), et vandig dispergerbart pulver for frøbehandling (WS), en kapselsuspensjon for frøbehandling (CF), en gel for frøbehandling (GF), et emulsjonskonsentrat (EC), et suspensjonskonsentrat (SC), en suspo-emulsjon (SE), en kapselsuspensjon (CS), et vanddispergerbart korn (WG), et emulgerbart korn (EG), en emulsjon, vann-i-olje (EO), en emulsjon, olje-i-vann (EW), en mikroemulsjon (ME), en oljedispersjon (OD), et oljeblandbart "flowable" (OF), en oljeblandbar væske (OL), et oppløselig konsentrat (SL), en ultralav volumsuspensjon (SU), en ultralav volumvæske (UL), et teknisk konsentrat (TK), et dispergerbart konsentrat (DC), et fuktbart pulver (WP) eller en hvilken som helst teknisk tenkelig formulering i kombinasjon med adjuvanter som er akseptable innen jordbruk.

Slike sammensetninger kan fremstilles på konvensjonell måte, for eksempel ved å blande de aktive bestanddelene med minst én egnet inert formuleringsadjuvant (for eksempel fortynningsmidler, løsningsmidler, fyllstoffer og eventuelt andre formuleringsbestanddeler så som surfaktanter, biocider, antifrysetilsetninger, klebriggjørende midler, fortykningsmidler og forbindelser som tilveiebringer adjuvanseffekter). Også konvensjonelle formuleringer med langsom frigivelse kan anvendes der hvor langvarig virkningseffekt er ønsket. Spesielt kan formuleringer som skal påføres i sprayformer, så som vandig dispergerbare konsentrater (for eksempel EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO og lignende), fuktbare pulvere og granuler, inneholde surfaktanter så som fuktende og dispergerende midler og andre forbindelser som tilveiebringer adjuvanseffekter, for eksempel kondensasjonsproduktet av formaldehyd med naftalensulfonat, et alkylarylsulfonat, et ligninsulfonat, et fettalkylsulfat og etoksyliert alkylfenol og et oksyliert fettalkohol.

Sammensetningene i følge oppfinnelsen kan også omfatte ytterligere pesticider, så som for eksempel fungicider, insekticider eller herbicider.

5 En frøbeisingsformulering påføres på kjent måte på frøene ved anvendelse av sammensetningene i følge oppfinnelsen og et fortynningsmiddel i egnet frøbeisingsformuleringsform, for eksempel som en vandig suspensjon eller i en tørr pulverform som har godt vedheng til frøene. Slike frøbeisingsformuleringer er kjente innen teknikken. Frøbeisingsformuleringer kan inneholde enkle aktive bestanddeler eller kombinasjonene av aktive bestanddeler i innkapslet form, for 10 eksempel som kapsler eller mikrokapsler med langsom frigivelse.

Generelt omfatter formuleringene fra 0,01 til 90 vekt-% aktivt middel, fra 0 til 20% jordbruksakseptabel surfaktant og 10 til 99,99 % av faste eller flytende 15 formuleringsinerte bestanddeler og adjuvanter, idet den aktive bestanddelen består av minst en forbindelse av komponent (A) sammen med en forbindelse av komponent (B), og eventuelt andre aktive midler, spesielt mikrobiocider og konserveringsmidler eller lignende. Konsentrerte former av sammensetninger inneholder generelt mellom 2 og 80 %, fortrinnsvis mellom 5 og 70 vekt-% aktivt 20 middel. Påføringsformer av formulering kan for eksempel inneholde fra 0,01 til 20 vekt-%, fortrinnsvis fra 0,01 til 5 vekt-% aktivt middel. Mens kommersielle produkter fortrinnsvis vil bli formulert som konsentrater, vil sluttbruker normalt anvende fortynnede formuleringer.

Fremgangsmåtene i følge oppfinnelsen tillater også god kontroll av andre skadelige sopp som ofte opptrer i soyabønneplanter. De mest viktige soppsykdommene i soyabønner er *Phakopsora pachyrhizi*, *Microsphaera diffusa*, *Cercospora kikuchi*, *Cercospora sojina*, *Septoria glycines* og *Colletotrichum truncatum*, hvorav visse omfatter det såkalte "sensesong sykdomskomplekset" og videre *Rhizoctoria solani*, *Corynespora cassicola*, *Sclerotinia sclerotiorum* og *Sclerosium rolfsii*. 30

Som beskrevet ovenfor for betegnelsen "nytteplante" omfatter betegnelsen "soyabønneplante" alle soyabønneplanter og alle varianter, innbefattende transgene planter. Betegnelsen "soyabønneplante" omfatter spesielt glyfosat tolererbare soyabønneplanter. 35

- Med "glyfosat tolererbare" menes at plantene for anvendelse i fremgangsmåtene er resistente overfor glyfosatpåføring eller tolerante overfor glyfosat. Glyfosattolerante planter er gjort tolerante overfor glyfosat ved konvensjonell foredling eller har vært utsatt for en transgen hendelse som tilveiebringer glyfosat resistens. Noen eksempler på slike foretrukne transgene planter som har transgene hendelser som gir glyfosat resistens er beskrevet i US patent nr. 5.914.451; 5.866.775; 5.804.425; 5.776.760; 5.633.435; 5.627.061; 5.463.175; 5.312.910; 5.310.667; 5.188.642; 5.145.783; 4.971.908 og 4.940.835. Anvendelsen av "opphepede" transgene hendelser i plantene er også overveid.
- Opphepede transgene hendelser innbefatter ytterligere herbicid-resistente trekk, så som resistens overfor HPPD-inhibitorer, sulfonylureaer, glufosinat og bromoksynil er meget anvendt og er beskrevet i lett tilgjengelige ressurser. De opphepede transgene hendelsene kan også være rettet mot andre pesticid-resistente trekk, så som insekticid, nematicid, fungicid, også videre resistens, som kan oppnås ved konvensjonell dyrking eller ved å innføre en transgen hendelse.
- Linjer av transgene glyfosattolererbare avlingsplanter som er overveiende for anvendelse av fremgangsmåtene i følge oppfinnelsen, omfatter for eksempel Roundup Ready®Soybean 40-3-2.
- En "transgen plante" refererer til en plante som inneholder genetisk materiale som ikke finnes (dvs. "eksogen") i en villtype-plante av samme specie, sort eller kultivar. Det genetiske materialet kan omfatte et transgen, en innskuddsmutagenese-hendelse (så som ved transposon eller T-DNA-innskuddsmutagenese), en aktiveringsmerkesekvens, en mutert sekvens, en homolog rekombinant hendelse eller en sekvens modifisert ved chimeroplasti. Typisk er det fremmede genetiske materialet innført i planten ved menneskelig manipulering, men en hvilken som helst fremgangsmåte kan anvendes som fagmannen vil kjenne til. En transgen plante kan inneholde en ekspresjonsvektor eller kassett. Ekspresjonskassetten omfatter typisk en polypeptidkodende sekvens som er operabelt forbundet (dvs. er under regulatorisk kontroll av) egnede induserbare eller konstitutive regulatoriske sekvenser som tillater ekspresjonen av polypeptidet. Ekspresjonskassetten kan innføres i en plante ved transformasjon eller ved foredling etter transformasjon av en morplante. Som beskrevet tidligere, refererer en plante til en hel plante, innbefattende kimplanter og modne planter, så vel som en plantedel, så som frø, frukt, blad eller rot, plantevev, planteceller eller et hvilket som helst annet plantemateriale, for eksempel et planteeksplantat, så vel

som avkommet derav, og in vitro systemer som etterligner de biokjemiske eller cellulære komponenter eller prosesser i en celle.

- Eksemplene som følger tjener til å illustrere oppfinnelsen, "aktiv bestanddel"
 5 betegner en blanding av komponent (A) og komponent (B) i et spesifikt blandingsforhold.

Formuleringseksempler

	a)	b)
<u>Fuktbare pulvere</u>		
10 aktiv bestanddel [A]:B) = 1:3(a), 1:1(b)]	25 %	75 %
natriumlignosulfonat	5 %	-
natriumlaurylsulfat	3 %	5 %
natriumdiisobutylnaftalensulfonat (7-8 mol etylenoksid)	-	10 %
15 høydispergert kiselsyre	5 %	10 %
kaolin	62 %	-

- Den aktive bestanddelen blandes grundig med de andre formuleringskomponentene og blandingen males omhyggelig i en egnet mølle, idet det oppnås fuktbare
 20 pulvere som kan fortynnes med vann for å gi suspensjoner av den ønskede konsentrasjonen.

	a)	b)
<u>Pulvere for tørrfrøbehandling</u>		
aktiv bestanddel [A] : B) = 1:3(a), 1:1(b)]	25 %	75 %
25 lett mineralolje	5 %	5 %
høydispergert kiselsyre	5 %	-
kaolin	65 %	-
talk	-	20

- 30 Den aktive bestanddelen blandes grundig med de andre formuleringskomponentene og blandingen males omhyggelig i en egnet mølle, idet det oppnås pulvere som kan anvendes direkte for frøbehandling.

Emulgerbart konsentrat

35 aktiv bestanddel (A) : B) = 1:6)		10 %
oktylfenolpolyetylenglykoleter		3 %

	(4–5 mol etylenoksid)	
	kalsiumdodecylbensensulfonat	3 %
	ricinusolje polyglykoleter (35 mol etylenoksid)	4 %
	cykloheksanon	30 %
5	xyleneblanding	50 %

Emulsjoner av den påkrevde fortynning, som kan anvendes ved plantebeskyttelse, kan oppnås fra dette konsentratet ved fortynning med vann.

10	<u>Forstøvbare pulvere</u>	a)	b)
	aktiv bestanddel [A] : B = 1:6(a), 1:10(b)]	5 %	6 %
	talkum	95 %	-
	kaolin	-	94 %

- 15 Støvblandinger ferdig for bruk oppnås ved å blande den aktive bestanddelen med bærerene og male blandingen i en egnet mølle. Slike pulvere kan også anvendes for tørr belegging for korn.

	<u>Ekstruderte granuler</u>	<u>% vekt/vekt</u>
20	aktiv bestanddel (A) : B = 2:1)	15 %
	natriumlignosulfonat	2 %
	natriumalkylnaftalensulfonat	1 %
	kaolin	82 %

- 25 Den aktive bestanddelen blandes og males med de andre formuleringskomponentene, og blandingen fuktes med vann. Blandingens ekstruderes og tørkes deretter i en luftstrøm.

	<u>Suspensjonskonsentrat</u>	
30	aktiv bestanddel (A) : B = 1:8)	40 %
	propylenglykol	10 %
	nonylfenol polyetylenglykoleter (15 mol etylenoksid)	6 %
	natriumlignosulfonat	10 %
	karboksymetylcellulose	1 %
35	silikonolje (i form av en 75 % emulsjon i vann)	1 %
	vann	32 %

Den finmalte aktive bestanddelen blandes omhyggelig med de andre formuleringskomponentene, idet det oppnås et suspensjonskonsentrat som kan fortynnes i vann ved en hvilken som helst ønsket rate. Ved anvendelse av slike fortynninger kan levende planter så vel som planteformeringsmateriale behandles og beskyttes mot angrep av mikroorganismer ved spraying, helling eller neddykking.

Flytbart konsentrat for frøbehandling

10	aktiv bestanddel (A) : B) = 1:8)	40 %
	propylenglykol	5 %
	kopolymer butanol PO/EO	2 %
	tristyrenfenoletoksydat (med 10–20 mol EO)	2 %
	1,2-benzisotiazolin-3-on	0,5 %
15	monoazo-pigment kalsiumsalt	5 %
	silikonolje (i form av en 75 % emulsjon i vann)	0,2 %
	vann	45,3 %

Den finmalte aktive bestanddelen blandes omhyggelig med de andre formuleringskomponentene, idet det oppnås et suspensjonskonsentrat som kan fortynnes ytterligere i vann for påføring på frø. Ved anvendelse av slike fortynninger kan formeringsmaterialet behandles og beskyttes mot angrep av mikroorganismer ved spraying, helling eller neddykking.

25 Biologiske eksempler

Eksempel B1: Fungicidisk virkning mot *Septoria tritici* (hvetebbladprikk):

Sporer av soppen fra kryogen lagring blandes direkte med næringsoppløsning (PDB potetdekstroseoppløsning). Etter plassering av en (DMSO) oppløsning av forsøksforbindelsene i en mikrotiterplate (96-brønns format) tilsettes næringsoppløsningen inneholdende soppsporene. Forsøksplatene inkuberes ved 24 °C og vekstinhiberingen vurderes etter 4 dager. Den ventede fungicide virkningen beregnes i henhold til Colby-metoden. Resultatene er gitt i Tabeller B1:

Tabeller B1: Fungicidisk virkning mot *Septoria tritici*:

Tabell B1.1:

Forbindelse A-1.1	Cyprodinil		
ppm	ppm	% aktivitet	
0.2500		70	
0.1250		50	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	
	0.2500	0	
	0.1250	0	Ventet virkning (Colby)
0.2500	1.0000	100	70
0.2500	0.5000	90	70
0.2500	0.2500	90	70
0.2500	0.1250	90	70
0.1250	0.5000	90	50

5

Tabell B1.2:

Forbindelse A-1.2	Cyprodinil		
ppm	ppm	% aktivitet	
1.0000		70	
0.5000		50	
0.2500		20	
0.1250		0	
	2.0000	0	
	1.0000	0	
	0.5000	0	Ventet virkning (Colby)
1.0000	2.0000	100	70
1.0000	1.0000	100	70
1.0000	0.5000	90	70
0.5000	2.0000	100	50
0.5000	1.0000	100	50
0.2500	1.0000	100	20

0.2500	0.5000	70	20
0.1250	0.5000	70	0

Eksempel B2: Fungicidisk virkning mot *Alternaria solani* (tidlig tomat/potetsyke)

Sporer av soppen fra kryogen lagring blandes direkte i næringsoppløsningen (PDB potetdekstroseoppløsning). Etter plassering av en (DMSO) oppløsning av testforbindelsene i en mikrotiterplate (96-brønns format) tilsettes næringsoppløsningen inneholdende soppsporene. Forsøksplatene inkuberes ved 24 °C og inhiberingen av veksten vurderes etter 3 dager. Den ventede fungicidiske virkningen beregnes i henhold til Colby-metoden. Resultatene er gitt i Tabell B2.

10 Tabell B2: Fungicidisk virkning mot *Alternaria solani*

Tabell B2.1:

Forbindelse A-1.1	Cyprodinil		
ppm	ppm	% aktivitet	
0.2500		50	
0.1250		50	
0.0625		50	
	0.2500	50	Ventet virkning (Colby)
0.2500	0.2500	90	75
0.1250	0.2500	90	75
0.0625	0.2500	90	75

15 Eksempel B3: Fungicidisk virkning mot *Pseudocercospora herpotrichoides* (syn. *Tapesia vallundae*) øyeflekk på cerealer:

Sporer av soppen fra kryogen lagring blandes direkte i næringsoppløsning (PDB potetdekstroseoppløsning). Etter plassering av en (DMSO) oppløsning av forsøksforbindelsene i en mikrotiterplate (96-brønns format) tilsettes næringsoppløsningen inneholdende soppsporene. Forsøksplatene inkuberes ved 24 °C og inhiberingen av veksten vurderes etter 4 dager. Den ventede fungicidiske virkningen beregnes i henhold til Colby-metoden. Resultatene er gitt i Tabell B3:

Tabell B3: Fungicidisk virkning mot *Pseudocercospora herpotrichoides*:

Tabell B3.1:

Forbindelse A-1.1	Cyprodinil		
ppm	ppm	% aktivitet	
0.0313		50	
0.0156		0	
0.0078		0	
0.0039		0	
	0.0313	70	
	0.0156	20	Ventet virkning (Colby)
0.0313	0.0156	70	60
0.0156	0.0313	90	70
0.0156	0.0156	50	20
0.0078	0.0156	50	20
0.0039	0.0156	50	20

5

Eksempel B4: Fungicidisk virkning mot *Pyrenophora teres* (Nettflekk)

Sporer av soppen fra kryogen lagring blandes direkte i næringsoppløsning (PDB potetdekstroseoppløsning). Etter plassering av en (DMSO) oppløsning av forsøksforbindelsene i en mikrotiterplate (96-brønns format) tilsettes næringsoppløsningen inneholdende soppsporene. Forsøksplatene inkuberes ved 24 °C og inhiberingen av veksten vurderes etter 4 dager. Den ventede fungicidiske virkningen beregnes i henhold til Colby-metoden. Resultatene er gitt i Tabell B4:

10

Tabell B4: Fungicidisk virkning mot *Pyrenophora teres*:

15

Tabell B4.1:

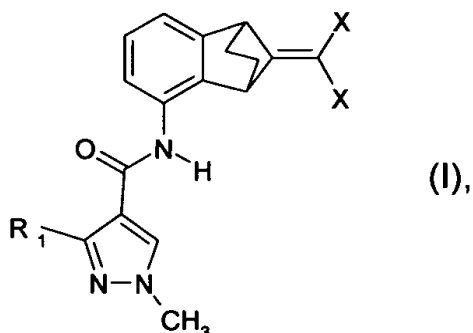
Forbindelse A-1.2	Cyprodinil		
ppm	ppm	% aktivitet	
0.2500		20	
0.1250		20	
0.0625		20	

0.0313		0	
	0.2500	50	
	0.1250	50	
	0.0625	20	
	0.0313	20	Ventet virkning (Colby)
0.2500	0.0625	50	36
0.1250	0.0625	50	36
0.1250	0.0313	50	36
0.0625	0.2500	70	60
0.0625	0.0625	50	36
0.0313	0.1250	70	50
0.0313	0.0625	50	20

Patentkrav

1. Sammensetning egnet for kontroll av sykdommer forårsaket av fytopatogener, omfattende (A) en forbindelse av formel I

5



hvor R_1 er difluormetyl eller trifluormetyl og X er klor, fluor eller brom; og (B) forbindelsen cyprodinil.

10

2. Sammensetning i følge krav 1, hvori komponent (A) er en forbindelse av formel (I), hvori R_1 er difluormetyl.

15

3. Sammensetning i følge krav 1, hvori komponent (A) er en forbindelse av formel (I), hvori R_1 er difluormetyl og X er klor.

4. Sammensetning i følge krav 1, hvori komponent (A) er en forbindelse av formel (I), hvori R_1 er difluormetyl og X er fluor.

20

5. Sammensetning i følge krav 1, hvori komponent (A) er en forbindelse av formel (I), hvori R_1 er difluormetyl og X er brom.

25

6. Sammensetning i følge krav 1, som omfatter som komponent (A) en forbindelse valgt fra 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-diklormetylidene-benzonorboren-5-yl)amid og 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksylysyre(9-difluormetylidene-benzonorboren-5-yl)amid, og som komponent (B) cyprodinil.

7. Sammensetning i følge krav 1, som omfatter som komponent (A) forbindelsen 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksytsyre (9-diklormetylidenebenzonorbornen-5-yl)amid og som komponent (B) cyprodinil.
- 5 8. Sammensetning i følge krav 1, som omfatter som komponent (A) forbindelsen 3-difluormetyl-1-metyl-1H-pyrazol-4-karboksytsyre (9-difluormetylidenebenzonorbornen-5-yl)amid og som komponent (B) cyprodinil.
9. Sammensetning i følge krav 1, hvori vektforholdet mellom (A) og (B) er fra
10 2000 : 1 til 1 : 1000.
10. Fremgangsmåte for å kontrollere sykdommer på nytteplanter eller på formeringsmaterialer for dette forårsaket av fytopatogener, som omfatter påføring på nytteplantene, på voksestedet for disse eller formeringsmaterialet for disse, av
15 en sammensetning i følge krav 1.
11. Fremgangsmåte for å kontrollere sykdommer på soyabønneplanter forårsaket av fytopatogener, som omfatter påføring på soyabønneplantene eller deres voksested av en sammensetning i følge krav 1.
20
12. Fremgangsmåte i følge krav 12, hvori fytopatogenet er *Phakopsora pachyrhizi*.