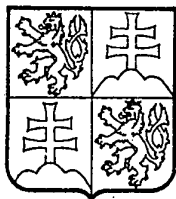


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 279

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
A 01 N 25/10

(21) PV 5737-86.A

(22) Přihlášeno 30 07 86

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 08 07 92

(72) Autor vynálezu

ÓDOR ZOLTÁN dr.,
VAJNA LÁSZLÓ dr.,
HAJÓS FERENCNE dr., BUDAPEST (HU)

(73) Majitel patentu

INNOFINANCE ÁLTALÁNOS INNOVÁCIÓS
PÉNZINTÉZET, BUDAPEST (HU)

(54)

Fungicidní prostředek

(57) Prostředek pro ošetřování a/nebo prevenci chorob způsobených houbami u stromové vegetace na bázi pryskyřice, obsahující alespoň jeden fungicid vybraný ze skupiny zahrnující deriváty benzimidazolu, triazinu, piperazinu, kyanooctové kyseliny, fungicidy obsahující měď a/nebo síru a jejich směsi. Prostředek dále obsahuje C1-4 alkylmethakrylát a hydrochinon. Poměr fungicidně účinné složky k metaakrylátu k hydrochinonu činí 3 až 12 : 9 až 25 : 1 až 9. Vztaheno na množství uvedených složek obsahuje prostředek 10 až 300 % hmotnostních pryskyřice, vybrané ze skupiny zahrnující alkydové, epoxydové, styrenové, silikonové a/nebo polyurethanové pryskyřice a dehet, a/nebo vosku.

Tento vynález se týká nových prostředků pro ošetřování a ochranu před chorobami rostlin, způsobenými parazitujícími houbami na rostlinách, které žijí na kůře a dřevnatých tkáních stromové vegetace. Jiným předmětem tohoto vynálezu je příprava a použití nových prostředků pro ochranu rostlin.

Na stromové vegetaci, hlavně ozdobných a ovocných stromech mírného pásma, jsou široce rozšířené určité houbovitě infekce způsobující destrukci kůry, lýka a kambia stromů, tyto patogeny často pronikají do xylému. Tyto infekce mohou být příčinou částečného nebo úplného zničení. Infekce mohou působit značné hospodářské škody. Dosud nebyla nalezena žádná dostatečná ochrana. Dostupné materiály pro ochranu poskytují pouze omezenou nebo preventivní ochranu. Ošetřování umožňuje toliko dočasnou kontrolu patogenů a může se očekávat, že dojde k obnovení choroby.

Podobně parazitické houby také způsobují hmatatelnou zkázu na kordonové kultivaci vinnic.

Poškození kůry může být zapříčiněno rozdílnými účinky, jako poškozením mrazem, chřadnutím kůry působením slunce, polámaním způsobeným sněhem, ledem, kultivačním nářadím, vibrátory atd., otevřenými ranami, okusem zvířat, poškozením hmyzem žijícím v rostlinné tkáni nebo otevřenými ranami způsobenými prořezáním. Tyto "otevřené otvory" poskytují snadnou cestu pro hmyz a parazitické houby k pronikání do rostlin a tak jsou příčinou vážných infekcí.

V intenzivní růstové periodě se přirozený imunosystém rostlin rychle aktivuje biochemickými a histologickými změnami na ploše rány a infekce se potlačí. Avšak v odpočinkové periodě nedochází k obranné reakci nebo nastává velmi malá ochranná reakce. Část hub se objevuje na povrchu rány a spóry mohou působit infekci i při teplotě 0 °C.

Je také známo, že je dostupný velký počet fungicidů rozdílných typů, avšak tyto fungicidy projevují svoji účinnost pouze v tom případě, kdy proniknou listy nebo kořeny nebo poskytují toliko povrchovou ochranu.

Například systemický fungicid Benomyl byl testován proti rozdílným patogenním houbám, zvláště proti *Cytospora leucostoma*, která je příčinou *Cytospora carcinoma* u broskvoní. Kontrola byla možná pouze v případě, jestliže se ošetření provedlo před infekcí. Infekci, která se již vyvinula nebylo možné vrátit zpět a rostlinu nebylo možné vyléčit. Příčinou tohoto stavu je, že se dosahuje jen povrchové ochrany a prostředek nemůže proniknout kůrou a lýkem /*Plant Disease Reporter* 60, 477-479 (1976)/. Radioaktivní studie na jilmu americkém /*Ulmus americana*/ ukazuje, že jak pronikání výhonky, tak translokace jsou na nízké úrovni /*Chemical Central Res. Ins. Ottawa, Kanada, Information Report CC-X-47 (1972)/*.

Tento vynález napomáhá získat prostředek, který je schopen potlačovat parazitické houby žijící v kůře a dřevnatých tkáních stromové vegetace a splňuje tyto požadavky:

- není fytotoxický,
- poskytuje široký fungicidní účinek s prodlouženou dobou trvání tohoto účinku,
- tvoří odolnou ochrannou vrstvu, která se nerozpadává a nesmývá ani na slunci, ani působením deště,
- vedle preventivního účinku má stejně tak účinek léčebný, to jest je schopen pronikat do dřevnaté tkáně skrz kůru a lýko.

Bylo nalezeno, že prostředek splňující výše uvedené požadavky se může připravovat vzájemným stykem jedné nebo několika fungicidně účinných chemických sloučenin (základní účinná látka) a alkylmetakrylátu v přítomnosti sloučeniny nebo sloučenin inhibujících zaseívání při přenosu energie a smícháním takto získaného produktu s pryskyřicí a/nebo voskem v přítomnosti nebo nepřítomnosti organického rozpouštědla.

Jako fungicidně účinné sloučeniny se mohou použít jak systemické, tak nesystemické fungicidy. Penetrace se dosahuje zpracováním materiálu získaného interakcí s alkylmetakrylátem a inhibitorem

Podle vynálezu je prostředek pro ošetřování a/nebo prevenci chorob způsobených houbami v kůře a dřevnaté tkáni stromové vegetace na bázi pryskyřice a obsahuje jednu nebo několik fungicidně účinných sloučenin, vybraných ze skupiny zahrnující deriváty benzimidazolu, triazinu, piperazinu, kyanooctové kyseliny, fungicidy obsahující měď a/nebo síru a jejich směsi. Podstata vynálezu spočívá v tom, že prostředek dále obsahuje alkylmetakrylát s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, hydrochinon, přičemž poměr fungicidně účinné složky k akrylátu k hydrochinonu činí 3 až 12 : 9 až 25 : 1 až 9. Vztaheno na množství uvedených složek obsahuje prostředek 10 až 300 % hmot. pryskyřice, vybrané ze skupiny zahrnující alkydové, epoxydové, styrenové, silikonové a/nebo polyurethanové pryskyřice a dehet, a/nebo vosku.

Výhodnými fungicidy jsou dále jmenované komerčně dostupné sloučeniny: Methoxycarbomyl benzimidazole, Benomyl, Captafol, Zineb, Thiophanate-methyl, Procymidon, 2-n-oktyl-n-isothiazolin-3-on, Cursate, oxychlorid mědi, Fenarimol, Captan, Metidathion, 8-oxychinolinsulfát, Tripborin, Iprodion, Vinclozolin a jejich směs nebo směsi.

Pryskyřicemi jsou například syntetické pryskyřice, například alkydové pryskyřice, epoxypryskyřice, styrenové, silikonové a/nebo polyurethanové pryskyřice a dehet. Příklady vosku jsou parafin, přírodní vosky (kanadský balzam, včelí vosk, karnaubský vosk). Přírodní pryskyřice, jako například šelak, se také mohou použít.

Výhodnými inhibitory podle tohoto vynálezu může být hydrochinon a jeho deriváty, kyselina askorbová, fenol a jeho deriváty. Tyto sloučeniny mají vedle inhibičního účinku zabíjícího nežádoucí polymeraci alkylmetakrylátu, také určitý bakteriostatický účinek.

Přenos energie může být dosahován například působením tepla, ultrafialovým zářením nebo zářením laseru, s výhodou za míchání.

Jestliže přenos energie se provádí působením tepla, základní účinná látka, alkylmetakrylát a inhibitor se míchají a zahřívají až na teplotu 100 až 130 °C. Zpracování se provádí s výhodou po dobu 0,5 až 3 hodin.

Podle jiného provedení vynálezu se směs alkylmetakrylátu, základní účinné látky a inhibitoru zpracovává působením ultrafialového záření po dobu 5 až 60 minut za teploty 10 až 20 °C, s výhodou při chlazení. K tomuto účelu se křemenná sonda opatřuje chladičem a křemenná baňka pracující v rozmezí 300 až 500 nm se umístí do reaktoru. V tomto případě je míchání prováděno inertním plynem, s výhodou dusíkem nebo oxidem uhličitým. Při práci bez ochlazení reakční teplota vystoupí asi na 80 °C.

Podle jiného provedení vynálezu se směs alkylmethakrylátu, základní účinné látky a inhibitoru zpracuje působením laserového záření. Například se pracuje ve fotochemickém reaktoru za intenzivního chlazení vodou a míchání dusíkem, za použití iontů argonu o vlnové délce 488 nm při výkonu reaktoru 1 W umístěném na 2 až 3 hodiny. Při použití aparátu o výkonu 4W (6 Laserových čar vstupujících dohromady do reakčního prostoru) se reakční doba sníží na 30 až 40 minut. Toto provedení reakce vylučuje potřebu tepelné energie a reakce se může bezpečně kontrolovat.

Podle vynálezu je výhodný poměr reakčních složek 0,9 až 10 dílů hmot. kapalného alkylmetakrylátového monomeru a 0,8 až 10 dílů hmot. inhibitoru k 1 dílu hmotnostnímu základní účinné látky.

Materiál takto získaný se míchá s pryskyřicemi rozdílného typu, aby se získala pryskyřice pro ošetřování ran podle tohoto vynálezu.

Pryskyřice se míchá na prostředek v množství 50 až 100 % hmot., vztaheno na celkové množství ostatních materiálů, je-li žádoucí, za zahřívání. Podle jiného provedení tohoto vynálezu se pryskyřice rozpustí v rozpouštědle a přidá k materiálu získanému reakcí inhibitoru, alkylmetakrylátu a základní účinné látky před ochlazením.

Vhodná rozpouštědla pro tento účel, v závislosti na typu pryskyřice jsou benzín, xylol, toluen, ropa, parafinové oleje, butylacetát, vyšší alkoholy a podobně.

Koncentrace těchto roztoků pryskyřice je s výhodou 40 až 70 % hmot. Výhodná pryskyřice k ošetřování ran obsahuje 50 až 80 % hmot. pryskyřice.

Prostředek se může zpracovávat například na farmu pasty, viskózního roztoku nebo vodných roztoků (jako je spray).

Je-li zapotřebí provést označení, k prostředku se také mohou přidat aditiva, pigmenty nebo materiály, které pigmenty obsahují. Takovými aditivy jsou například indatenové deriváty, které se potom degradují, jsou-li vystaveny působení ultrafialového záření.

V případě použití prostředku ve formě pasty nebo viskózního roztoku se do systému přidává s výhodou pigment nebo materiál pigment obsahující, zvláště pro ochranu proti ultrafialovému záření. Takovými aditivy jsou například kovové pigmenty, jako hliník, bronz, slitiny mědi, manganu a podobně. Jinými vhodnými pigmenty jsou oxidy, jako je oxid titaničitý, oxid uhlíčitý, oxid barnatý nebo jemně rozmělněný oxid křemičitý (silika), stejně jako slída, jakož i fosfatid hlinitý, vápenatý a podobně.

Prostředek pro ošetřování dřeva podle tohoto vynálezu může také obsahovat další dobře známé pomocné prostředky.

Prostředek se aplikuje na povrch tím, že se působí ve vrstvě o tloušťce 10 μm až 2 mm.

Prostředek podle tohoto vynálezu poskytuje ochranu proti sekundárním infekcím způsobeným houbou po dobu 2 až 3 roků, takže se zabráňuje například sekundárnímu vzniku hniloby způsobené houbami. Projevuje se nejen ochranný, ale také léčebný účinek proti řadě kmenů hub, které napadají lýko z vnitřku.

Biologický účinek prostředku podle vynálezu se testoval proti různým chorobám rostlin způsobeným houbami, mimo jiné proti :

- karcinomě způsobené *Cytospora cinota* a zničení stromů broskvoní, meruněk, třešní a višní,
- karcinomě způsobené *Phacidiella discolor* na jabloních a hrušních,
- "černé karcinomě" způsobené *sphaeropsis malorum* na jabloních a hrušních a
- karcinomě způsobené *Nectrina galligena* na jabloních a hrušních.

Když infekční houby jsou houby parazitující na poranění, při ochraně má důležitou úlohu ošetření rány a odborné použití materiálu pro ošetřování.

Při laboratorních testech *in vivo* se prostředky zkoušely na bramborovo dextrózovém prostředí v Petriho miskách. Prostředí se naočkovalo 3 skvrnami a inkubovalo po dobu 3 až 5 dnů v závislosti na rychlosti růstu. Po inkubaci se ve středu každé misky vytvořil otvor, do kterého se nakapalo 0,1 ml testovaného materiálu. Misky se potom inkubovaly, dokud neošetřené kontrolní misky zcela nezarostly. Vyhodnocení fungicidního účinku se provádělo měřením inhibičních zón. Tabulka I ukazuje účinnost produktu získaného podle příkladu 1 (MBH) na rozdílných houbách. Prostředek označený jako MBH projevuje úplný inhibiční účinek proti všem houbám.

Pro porovnání se také stanovily biologické účinky jednotlivých složek prostředku, Benzylu, methylnetakrylátu, hydrochinonu a alkydové pryskyřice. Bylo zjištěno, že žádný z Benomyl-hydrochinonového systému, methylnetakrylát-hydrochinonového systému a Benomyl-methylnetakrylátového systému nemá účinek porovnatelný s účinkem podle vynálezu.

Při vynechání hydrochinonu se Benomyl udržoval suspendovaný v kapalném monomeru nepřetržitým mícháním, aby se vyhnulo sedimentaci nebo odbarvení. Tepelné zpracování Benomyl-hydrochinonového systému se může provádět pouze v přítomnosti rozpouštědla. Například tepelné zpracování Benomylu a hydrochinonu v přítomnosti toluenu za teploty 110 °C po dobu 48 hodin poskytuje směs, jejíž biologický účinek nepřekračuje účinek Benomylu, to znamená, dosáhne se pouze povrchové účinnosti.

Biologický účinek prostředků podle tohoto vynálezu se testoval proti těmto houbám:

Houba	na rostlině
<i>Cytospora cincta</i>	broskvoně
<i>Sphaeropsis malorum</i>	jabloň
<i>Phomopsis mali</i>	jabloň
<i>Phacidiella discolor</i>	hrušeň
<i>Chondrostereum purpureum</i>	jabloň
<i>Eutypa armeniacae</i>	meruňka
<i>Pezicula malicorticis</i>	jabloň

Pro srovnání byl také testován biologický účinek komerčně dostupného prostředku Santar SM.

Příklad I

Tabulka I

Houba	Neošetřená kontrola	Produkt z příkladu 1	Santar SM	Produkt z příkladu 7
<i>Cytospora cincta</i>	0	ÚP	20 %	ÚP
<i>Phomopsis mali</i>	0	ÚP	5 %	ÚP
<i>Sphaeropsis malorum</i>	0	ÚP	20 %	ÚP
<i>Stereum purpureum</i>	0	ÚP	20 %	0
<i>Phacidiella discolor</i>	0	ÚP	ÚP	ÚP

Vysvětlivky: ÚP znamená úplné potlačení,
 % znamená částečné potlačení způsobené prostředkem a vyjadřuje se jako procento z plochy. Okolo inhibiční zóny zůstává nezměněná živá houba,
 0 znamená bez potlačovacího účinku, místa je prorostlá.

Příklad II

Tabulka II

Houba	Neošetřená kontrola	Produkt z příkladu 3
<i>Cryptosporiopsis corticola</i>	0	ÚP
<i>Cryptosporiopsis malicorticis</i>	0	ÚP
<i>Diplodia</i> sp.	0	SI
<i>Eutypa armeniacae</i>	0	ÚP
<i>Coryneum microstictum</i>	0	ÚP
<i>Libertella blepharis</i>	0	ÚP
<i>Stereum purpureum</i>	0	SI

Vysvětlivky: ÚP znamená úplné potlačení,
 SI znamená silná inhibice.

Příklad III

Ke stanovení biologického účinku sloučenin podle tohoto vynálezu se prováděly testy na otevřeném prostranství.

Rakovinou poraněné napadení meruňk infikované *Cytospora cincta* se vyčistilo do hloubky až na zdravou tkáň a na povrch se štětečkem nanesly prostředky jako viskózní kapalina. Jako porovnávací materiál se použil komerčně dostupný prostředek, Santar SM.

Dosáhly se tyto výsledky:

a) Produkt z příkladu 1

V osmém měsíci po ošetření se tkáňové fragmenty získané z infikovaných a ošetřených tkání přenesly na sterilní PDA prostředí. Bylo zjištěno, že žádné mycelium nezbývá v xylemě, které ukazuje na léčebný účinek. Nebyla stanovena žádná inhibice závalové formace. Produkt měl vynikající fungicidní účinek.

b) Produkt z příkladu 6

Podle testu popsaného ad a) výše má prostředek dostatečný fungicidní účinek. Opětovná izolace z tkání pod ošetřenou plochou byla negativní, to je osm měsíců po ošetření by se nedala stanovit žádná infekce, co je důkazem léčebného účinku. Prostředek vytvořil vynikající povrch, protože povrch vytvořený prostředkem se nezměnil 6 měsíců po ošetření, nevytvářely se žádné trhliny. Tlakem ze závalu se vrstva roztrhala, avšak růst závalu nebyl potlačen.

c) Santar SM

Tvorba odolného povrchu nebyla pozorována. V důsledku sušení vyčistěné plochy (xylemy) se vytvořily hluboké nízké otvory, které poskytovaly možnost pronikání hub. V osmém měsíci po ošetření by se *Cytospora* opět izolovala ve vitální formě.

d) Štěpařský vosk

Aplikace byla komplikována a vosk se často odděloval od ošetřovaného povrchu. Nepozorovalo se potlačení houby a kromě toho přímo pod vrstvou vzniklou u vosku nejvyšší jakosti se našlo mycelium *Cytospora cincta*.

Příklad IV

Při testech na otevřeném prostranství se menší větve meruňk infikovaly 100 skvrnami *Cytospora cincta*. Dva týdny po infekci se vodný roztok prostředku podle tohoto vynálezu použil na 30 skvrnách jejich dvojnásobným nebo trojnásobným postříkáním tak, že vznikla jednotná vrstva. Jeden týden po ošetření se provedl pokus opětovně izolovat patogenní houbu. Výsledky jsou uvedeny dále:

	opětovná izolace houby
ošetřeno	0
kontrolní stanovení	100 %

Opětovná izolace se prováděla s každými 10 vzorky.

Příklad V

V testech na otevřeném prostranství se zkoušelo in vivo pronikání prostředků podle tohoto vynálezu. Testy se prováděly na oddělených větvích u čtyřletých nebo pětiletých meruňk. Na čerstvě odříznuté ploše se aplikovaly tyto materiály:

- účinný materiál připravený z Benomylu, methylnetakrylátu a hydrochinonu podle příkladu 1,
- konečný produkt z příkladu 1 a
- Santar SM.

Po 24 hodinách po ošetření se povrch odstranil do hloubky 5 mm a z větve se odříznul další plátek o tloušťce 5 mm. Kotouček se po ošetření povrchu plamenem umístil do PDA prostředí naočkovaného konidiami *Penicillium cyclopium* a inkuboval za teploty 26 °C po dobu 48 hodin. Zjistilo se (viz tabulka III), že

- v případě prostředku Santar SM se nedosáhlo inhibice (inhibiční zóny),
- pryskyřičný produkt (b) měl inhibiční zónu do hloubky 15 mm,
- materiál (a) měl inhibiční zónu do hloubky 30 mm.

Za použití metody popsané výše se doložilo, že fungicidní materiál pronikl do dřevnatých částí.

Tabulka III

proniknutí, mm	5	10	15	20	25	30
Pryskyřičný produkt (připravený produkt z příkladu 1)	+	+	+	-	-	-
Účinný materiál (příklad 1)	+	+	+	+	+	+
Santar SM	-	-	--	-	-	-

Způsob podle vynálezu je ilustrován následujícími příklady.

Příklad 1

V reaktoru vybaveném míchadlem se míchalo 55 kg methylmetakrylátu a 20 kg hydrochinonu a přidalo 25 kg Benomylu. Směs se zahřála na teplotu 110 °C a míchala 1 hodinu. Dvoufázová reakční směs se ochladila a tak se získalo 100 kg produktu. Takto účinný materiál se použil bez přísad, jak je uvedeno v tabulce I a III.

Pryskyřice se vyrobila takto:

100 kg mastných kyselin alunečnicového oleje, 40 kg pentaerytritu, 55 kg anhydridu kyseliny ftalové a 8 kg xylenu bylo smícháno a refluxováno za teploty 220 °C po dobu 4 dnů (acidita max. 25 mg KOH/g). Vznikající voda se nepřetržitě odstraňovala azeotropickou destilací. Potom se směs ochladila na teplotu 150 °C a přidalo se 180 dílů hmot. lakového benzínu za vzniku roztoku. Viskozita produktu za teploty 20 °C (kádinka č. 4) byla 180 až 200 s. Získalo se 383 kg roztoku, který neobsahoval benzin.

K roztoku uvedenému výše se přidaly tyto přísady:

- 100 kg hliníkového pigmentu (tak zvaný "silver-pigment").
- 50 kg jemně rozmělněného oxidu křemičitého (Aerosil - 380),
- 1 kg kobaltnaté soli kyseliny naftenové,
- 200 kg silikonového šelaku a
- 70 kg oxidu titaničitého.

Přidávání se provádělo za intenzivního míchání.

Výše uvedená směs (celkem 421 kg) se smíchala s:

- 320 kg svrchu uvedeného účinného materiálu a
- 310 kg roztoku pryskyřice popsaného shora.

1 051 kg takto získaného tekutého produktu se mohlo použít přímo pro ošetřování stromů buď při nanášení štětce, nebo postřikem.

Příklad 2

Postup z příkladu 1 se zopakoval s tím rozdílem, že pro přípravu aktivního materiálu se použilo těchto látek:

- | | |
|-----------------------------|--------|
| Benomyl | 130 kg |
| methylmetakrylátový monomer | 150 kg |

hydrochinon

40 kg.

K takto získanému produktu se přidala aditiva podle příkladu 1. Produkt byl vhodný pro ošetřování poranění.

Příklad 3

Zopakoval se postup z příkladu 1 za použití těchto materiálů:

	(% hmotnostní)
Triadimephon	6
methylmetakrylátový monomer	20
hydrochinon	4
roztok pryskyřice (s lakovým benzínem)	28
hliníkový pigment	10
Aerosil-380	5
naftenát kobaltnatý	0,1
silikonový šelak	19,86
oxid titaničitý	7.

Produkt byl vhodný pro ošetřování poranění stromů proti infekcím způsobeným houbami (například padlí travního). Účinek byl léčebný i preventivní.

Příklad 4

Do reaktoru vybaveného míchadlem se umístily 3 díly hmot. methylmetakrylátu a 2 díly hmot. hydrochinonu a po rozmíchání přidaly 3 díly hmot. Benomyly. Míchání bylo prováděno plynným dusíkem. Do reaktoru byla umístěna sonda s dvojitými stěnami z křemenu o 340 až 390 nm křemennou UV baňkou. Baňka byla zapnuta a roztok se míchal plynným dusíkem 30 minut. K dvoufázovému produktu se přidala pryskyřice a aditiva z příkladu 1.

Použití produktu bylo stejné jako u prostředku z příkladu 1.

Příklad 5

Do reaktoru vybaveného zpětným chladičem se vnesl 1 díl Benomyly, 2 díly methylmetakrylátu a 1 díl hydrochinonu. Směs se intenzivně míchala plynným dusíkem. Reaktor byl opatřen křemennou sondou fungující s 340 až 390 μ m křemennou baňkou. Záření zvýšilo teplotu na 80 °C. Refluxování směsi trvalo 10 minut, potom se ukončilo, směs se ochladila a přidala pryskyřice z příkladu 1.

Produkt se mohl použít k ošetřování ran stromů s léčebným a preventivním účinkem.

Příklad 6

Jako základní látka se použil 1-(2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl)-methyl-1H-1,2,4-thiazol. V reaktoru se smíchalo 6 kg této látky, 8 kg methylmetakrylátu a 6 kg hydrochinonu a za míchání zahřívalo na teplotu 110 °C.

V separátním reaktoru se rozpustilo 40 kg polyisokyanátového propolymeru (Desmodur E-21) v 11 kg butylacetátu a smísilo s 10 kg hliníkového pigmentu, 6 kg oxidu titaničitého a 3 kg jemně disperzního oxidu křemičitého (Aerosil-380) za bezvodých podmínek a pod dusíkovou atmosférou.

Směs se přidala k výše popsanému účinnému materiálu a míchala, dokud se nedostala homogenní směs (asi 30 minut).

Takto získaný roztok se plnil za tlaku oxidu uhličitého.

Směs byla vhodná pro preventivní a léčebné působení proti padlí travnímu, Urcinula necator a Guignardia bidwelli a vytvářela trvalý a silný film. Ochranná vrstva zůstala

na stromě déle než jeden rok, aniž by zamezila jeho růstu.

Příklad 7

Smíchalo se 5 dílů methylmetakrylátu, 0,5 dílu hydrochinonu a 2 díly Benomyly. Směs se míchala plynným vodíkem, potom ochladila a vystavila působení laserových paprsků 4 MHz na dobu 30 minut. Potom se reakce přerušila, směs se ochladila a k produktu se přidaly pomocné látky podle příkladu 1.

Takto získaný prostředek se použil na povrch ran. Zkouška vzorků tkáně neukázala na růst houby.

Příklad 8

V reaktoru opatřeném míchadlem se smíchalo 20 dílů methylmetakrylátu a 2 díly hydrochinonu a jako základní účinná látka se přidaly 3 díly β -(4-chlorfenoxi)- α -1,1-dimethyl-1H-1,2,4-triazin-1-ethanolu. Směs se míchala za teploty 110 °C po dobu 1 hodiny, ochladila a smíchala s pryskyřicí a pomocnými látkami z příkladu 6.

Produkt se mohl používat jako postřik nebo nanášet štětečkem na očištěné rány stromu. Na ranách se dosáhlo vynikající trvanlivosti ošetření prostředkem.

Příklad 9

15 kg Benomyly, 65 kg butylmetakrylátového monomeru a 20 kg hydrochinonu se zahřívalo na teplotu 120 °C po dobu 1 hodiny. Směs se ochladila na teplotu 30 °C a přidalo se 26 dílů roztoku, který obsahoval 40 % alkydové pryskyřice a 60 % benzínu, smíchaného s 0,5 kg jemně disperzního oxidu křemičitého (Aerosil-380), 0,1 kg kobaltnaté soli kyseliny naftenové, 20 kg methylované váze silikonového šelaku a 7,0 kg oxidu titaničitého a vše se homogenizovalo.

Příklad 10

Za teploty 110 °C se po dobu 50 minut míchalo 6 kg 1-/2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl-1H-1,2,4-triazinu, 8 kg methylmetakrylátového monomeru a 6 kg hydrochinonu a směs se ochladila na teplotu místnosti.

V separátní nádobě se za slabého varu a míchání rozpustilo 10 kg včelího vosku, 10 kg parafinu, 10 kg hliníkového pigmentu (pokryto parafinem) a 0,5 kg jemně rozmělněného oxidu křemičitého (Aerosil-380). Směs takto získaná se přidala k účinné látce, připravené výše popsaným postupem, homogenizovala a ochladila na produkt podobný pastě.

Produkt se mohl používat jako štěpařský vosk, když se roubované ovocné stromy (jabloně, meruňky, višně) a očkováná vinná réva a růže chránily v místě roubování nebo očkování. Štěpařským materiálem se provedla eliminace infekcí *Entypa armeniaca* a *Cytospora cincta*. Žádné karcinomy se nedaly zpozorovat v místě štěpování po dobu jednoho roku.

Příklad 11

Jako základní účinný materiál se použila směs 3 dílů Benomyly a 3 dílů β -(4-chlorfenoxi)- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazin-1-ethanolu a tento materiál se uvedl do styku s methylmetakrylátem a hydrochinonem jako v příkladu 1 a potom se smíchal s alkydovou pryskyřicí a přísadami.

Takto získaný produkt byl vynikající antifungální materiál pro ošetřování ran, který se mohl použít proti *Entypa armeniaca*, *Cytospora cincta* a *Stereum purpureum* s dobrým preventivním a léčebným účinkem, například na meruňkách.

Příklad 12

3 kg 2,3-dikarbo-1,4-dithicanthrachinonu, 11 kg methylmetakrylátového monomeru a

6 kg hydrochinonu se zahřívalo na teplotu 110 °C po dobu 75 minut. Produkt se zpracoval s pryskyřicí s pomocnými látkami jako v příkladu 1.

Produkt měl preventivní a léčebné účinky proti chorobám způsobeným houbami u broskvoní.

Příklad 13

6 kg Triphorinu, 8 kg methylmetakrylátu a 6 kg hydrochinonu se zahřívalo na teplotu 110 °C po dobu jedné hodiny. Směs se ochladila a k ní se přidal benzínový roztok polyuretanové pryskyřice. Po přidání pomocných prostředků se produkt použil k ošetřování ran proti infekcím způsobeným houbami na broskvoních s léčebným a preventivním účinkem.

Příklad 14

20 kg methylmetakrylátového monomeru, 1 kg hydrochinonu, 5 kg "aminu mědi" (vyrobena z 1 molu síranu měďnatého a 1 molu triethylaminu) a 1 kg síry k ošetřování povrchu se míchalo a zahřívalo na teplotu 105 °C po dobu jedné hodiny, ochladilo se přidalo 28 kg roztoku připraveného z 60 dílů benzínu a 40 dílů alkydové pryskyřice. Po přidání pomocných prostředků jako v příkladu 1 se produkt mohl použít na stromy jako materiál k ošetřování ran.

Příklad 15

1 kg Tpsin methylu, 3 kg methylmetakrylátu, 1 kg 1,2-(2,4-dichlorfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl-1H-1,2,4-triazinu a 2 kg hydrochinonu se zahřívalo na teplotu 110 °C po dobu jedné hodiny a po ochlazení se přidalo 7 kg roztoku pryskyřice, který byl připraven ze 65 dílů benzínu a 35 dílů alkydové pryskyřice. K tomu se přidaly pomocné prostředky jako v příkladu 1 a míchalo se, dokud se nedosáhlo homogenní směsi. Produkt se plnil do aerosolových zásobníků. 50 g produktu Freon 11 a 50 g Freonu 12 se přidávalo ke 100 g směsi popsané výše za tlaku. Zásobníky se uzavřely a opatřily postřikovým ventilem. Prostředek se nastříkal na čistý povrch ran. Izolovaný vzorek odebraný po 8 měsících neukazoval na infekci houbami po dvou- až třídenní inkubační periodě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fungicidní prostředek pro potírání a/nebo prevenci chorob způsobených houbami v kůře a dřevnaté tkáni stromové vegetace na bázi pryskyřice obsahující jednu nebo několik fungicidně účinných sloučenin, vybraných ze skupiny zahrnující deriváty benzimidazolu, triazinu, piperazinu, kyanooctové kyseliny, fungicidy obsahující měď a/nebo síru, a jejich směsi, vyznačující se tím, že obsahuje alkylmetakrylát s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, hydrochinon, přičemž hmotnostní poměr fungicidně účinné složky k metakrylátu k hydrochinonu činí 3 až 12 : 9 až 25 : 1 až 9, a dále obsahuje, vztaženo na množství uvedených složek, 10 až 300 % hmotnostních pryskyřice, vybrané ze skupiny zahrnující alkydové, epoxydové, styrenové, silikonové a/nebo polyurethanové pryskyřice a dehet, a/nebo vosku.