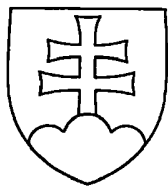


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 15.12.1998
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 197 56 384.8
(32) Dátum priority: 18.12.1997
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 07.11.2000
(86) Číslo PCT: PCT/EP98/08227, 15.12.1998

(21) Číslo dokumentu:

810-2000

(13) Druh dokumentu A3

(51) Int. Cl.⁷ ·

A 01N 43/40
// (A 01N 43/40,
A 01N 47:38,
A 01N 47:34,
A 01N 47:18,
A 01N 43:78,
A 01N 43:52)

(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Schelberger Klaus, Gonnheim, DE;
Scherer Maria, Landau, DE;
Eicken Karl, Wachenheim, DE;
Hampel Manfred, Neustadt, DE;
Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE;
Lorenz Gisela, Neustadt, DE;
Strathmann Siegfried, Limburgerhof, DE;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Fungicídne zmesi na báze pyridínkarboxamidov a benzimidazolov alebo ich prekurzorov

(57) Anotácia:
Sú opísané fungicídne zmesi, ktoré ako účinnú zložku obsahujú a) zlúčeninu vzorca $A-CO-NR^1R^2$, v ktorom A znamená arylovú skupinu alebo aromatickú, alebo nearomatickú, 5- alebo 6-člennú heterocyklickú zlúčeninu, ktorá obsahuje 1 až 3 heteroatómy zvolené z O, N a S, kde arylová skupina alebo heterocyklická zlúčenina môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahŕňajúcej alkyl, halogén, CHF_2 , CF_3 , alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio, alkylsulfínyl a alkylsulfonfyl, R^1 predstavuje atóm vodíka, R^2 znamená fenylovú skupinu alebo cykloalkylovú skupinu, ktorá môže prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, kde fenylová skupina môže obsahovať od 1 do 5 atómov halogénu a/alebo 1 až 3 substituenty, a kde amidická fenylová skupina môže byť prípadne kondenzovaná s nasýteným 5-členným kruhom, ktorý môže byť prípadne substituovaný jednou alebo viacerými alkyllovými skupinami a/alebo môže obsahovať heteroatóm zvolený z O a S; a b) fungicídne účinnú látku z triedy benzimidazolov alebo prekurzorov, ktoré uvoľňujú benzimidazoly. Účinné zložky sú prítomné v synergicky účinnom množstve.

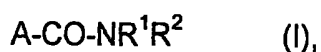
Fungicídne zmesi na báze pyridínkarboxamidov a benzimidazolov alebo ich prekurzorov

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka fungicídnych zmesí na ničenie škodlivých húb a tiež spôsobov ničenia škodlivých húb s použitím takýchto zmesí.

Doterajší stav techniky

WO 97/08952 opisuje zmesi amidových zlúčenín všeobecného vzorca I



v ktorom

A znamená arylovú skupinu alebo aromatickú alebo nearomatickú, 5- alebo 6-člennú heterocyklickú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 3 heteroatómy zvolené z O, N a S;

kde arylová skupina alebo heterocyklická skupina môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, CHF₂, CF₃, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio, alkylsulfinyl a alkylsulfonyl;

R¹ predstavuje atóm vodíka;

R² znamená fenylovú alebo cykloalkylovú skupinu, ktorá môže prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, alkenyloxy, alkinyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogén, pričom alifatické a cykloalifatické zvyšky môžu byť čiastočne alebo úplne halogénované a/alebo cykloalifatické zvyšky môžu byť substituované 1 až 3 alkylovými skupinami a kde fenylová skupina môže obsahovať od 1 do 5 atómov halogénu a/alebo 1 až 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogénalkyl, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio a halogénalkyltio, a kde amidická fenylová skupina môže byť kondenzovaná

s nasýteným 5-členným kruhom, ktorý môže prípadne byť substituovaný jednou alebo viacerými alkylovými skupinami a/alebo môže obsahovať heteroatóm zvolený z O a S, a účinnú zložku fenazaquin, ktorý je známy ako akaricíd.

Tieto zmesi sú opísané ako účinné predovšetkým proti Botrytis.

Podstata vynálezu

Predmetom predloženého vynálezu je poskytnúť ďalšie fungicídne zmesi na ničenie škodlivých húb a predovšetkým na určité indikácie.

Zistili sme, že tento predmet sa dá dosiahnuť pomocou zmesi, ktorá obsahuje ako účinnú zložku amidové zlúčeniny vzorca I definované v úvode a ako ďalšiu fungicídne účinnú zložku fungicídne účinnú zložku z triedy benzimidazolov alebo prekursorov, ktoré ich uvoľňujú (II).

Zmesi podľa vynálezu vykazujú synergický účinok a sú preto predovšetkým vhodné na ničenie škodlivých húb a najmä huby múčnatky na zelenine a viniči hroznorodom.

V kontexte predloženého vynálezu, halogén znamená fluór, chlór, bróm a jód a predovšetkým predstavuje fluór, chlór a bróm.

Termín "alkyl" zahrňuje alkylové skupiny s lineárnym a rozvetveným reťazcom. Týmto sú výhodne lineárne alebo rozvetvené C₁-C₁₂-alkylové a predovšetkým C₁-C₆-alkylové skupiny. Príkladmi alkylových skupín sú alkyl, ako je najmä metyl, etyl, propyl, 1-metyletyl, butyl, 1-metylpropyl, 2-metylpropyl, 1,1-dimetyletyl, n-pentyl, 1-metylbutyl, 2-metylbutyl, 3-metylbutyl, 1,2-dimetylpropyl, 1,1-dimetylpropyl, 2,2-dimetylpropyl, 1-etylpropyl, n-hexyl, 1-metylpentyl, 2-metylpentyl, 3-metylpentyl, 4-metylpentyl, 1,2-dimetylbutyl, 1,3-dimetylbutyl, 2,3-dimetylbutyl, 1,1-dimetylbutyl, 2,2-dimetylbutyl, 3,3-dimetylbutyl, 1,1,2-trimetylpropyl, 1,2,2-trimetylpropyl, 1-etylbutyl, 2-etylbutyl, 1-etyl-2-metylpropyl, n-heptyl, 1-metylhexyl, 1-etylpentyl, 2-etylpentyl, 1-propylbutyl, oktyl, decyl, dodecyl.

Halogénalkylom je alkylová skupina, ako je definovaná vyššie, ktorá je čiastočne alebo úplne halogénovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu,

predovšetkým fluórom a chlórom. Výhodne sú prítomné od 1 do 3 atómov halogénu, a predovšetkým výhodné sú difluórmetylová alebo trifluórmetylová skupina.

Vyššie uvedené špecifikácie pre alkylovú skupinu a pre halogénalkylovú skupinu platia zodpovedajúcim spôsobom na alkylovú a halogénalkylovú skupinu v alkoxy, halogénalkoxy, alkyltioskupine, halogénalkyltioskupine, alkylsulfinyle a alkylsulfonyle.

Alkenylová skupina zahŕňa alkenylové skupiny s lineárnym a rozvetveným reťazcom. Týmto sú predovšetkým lineárne alebo rozvetvené C₃-C₁₂-alkenylové skupiny a najmä C₃-C₆-alkenylové skupiny. Príkladmi alkenylových skupín sú 2-propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-metyl-2-propenyl, 2-metyl-2-propenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-metyl-2-butenyl, 2-metyl-2-butenyl, 3-metyl-2-butenyl, 1-metyl-3-butenyl, 2-metyl-3-butenyl, 3-metyl-3-butenyl, 1,1-dimetyl-2-propenyl, 1,2-dimetyl-2-propenyl, 1-etyl-2-propenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-metyl-2-pentenyl, 2-metyl-2-pentenyl, 3-metyl-2-pentenyl, 4-metyl-2-pentenyl, 1-metyl-3-pentenyl, 2-metyl-3-pentenyl, 3-metyl-3-pentenyl, 4-metyl-3-pentenyl, 1-metyl-4-pentenyl, 2-metyl-4-pentenyl, 3-metyl-4-pentenyl, 4-metyl-4-pentenyl, 1,1-dimetyl-2-butenyl, 1,1-dimetyl-3-butenyl, 1,2-dimetyl-2-butenyl, 1,2-dimetyl-3-butenyl, 1,3-dimetyl-2-butenyl, 1,3-dimetyl-3-butenyl, 2,2-dimetyl-3-butenyl, 2,3-dimetyl-2-butenyl, 2,3-dimetyl-3-butenyl, 1-etyl-2-butenyl, 1-etyl-3-butenyl, 2-etyl-2-butenyl, 2-etyl-3-butenyl, 1,1,2-trimetyl-2-propenyl, 1-etyl-1-metyl-2-propenyl a 1-etyl-2-metyl-2-propenyl, predovšetkým 2-propenyl, 2-butenyl, 3-metyl-2-butenyl a 3-metyl-2-pentenyl.

Alkenylová skupina môže byť čiastočne alebo úplne halogénovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, predovšetkým fluórom alebo chlórom. Alkenylová skupina výhodne obsahuje od 1 do 3 atómov halogénu.

Alkinylová skupina zahŕňa alkinylové skupiny s lineárnym a rozvetveným reťazcom. Týmto sú výhodne lineárne a rozvetvené C₃-C₁₂-alkinylové skupiny a predovšetkým C₃-C₆-alkinylové skupiny. Príkladmi alkinylových skupín sú 2-propinyl, 2-butinyl, 3-butinyl, 1-metyl-2-propinyl, 2-pentinyl, 3-pentinyl, 4-pentinyl, 1-metyl-3-butinyl, 2-metyl-3-butinyl, 1-metyl-2-butinyl, 1,1-dimetyl-2-propinyl, 1-etyl-2-propinyl, 2-hexinyl, 3-hexinyl, 4-hexinyl, 5-hexinyl, 1-metyl-2-pentinyl, 1-metyl-3-pentinyl, 1-

metyl-4-pentynyl, 2-metyl-3-pentynyl, 2-metyl-4-pentynyl, 3-metyl-4-pentynyl, 4-metyl-2-pentynyl, 1,2-dimetyl-2-butynyl, 1,1-dimetyl-3-butynyl, 1,2-dimetyl-3-butynyl, 2,2-dimetyl-3-butynyl, 1-etyl-2-butynyl, 1-etyl-3-butynyl, 2-etyl-3-butynyl a 1-etyl-1-metyl-2-propynyl.

Vyššie uvedené špecifikácie pre alkenylovú skupinu a jej halogénové substituenty a pre alkynylovú skupinu platia zodpovedajúcim spôsobom na alkenyloxylovú a alkynyloxylovú skupinu.

Cykloalkylovou skupinou je výhodne C₃-C₆-cykloalkylová skupina, ako je cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl alebo cyklohexyl. Ak je cykloalkylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C₁-C₄-alkylové zvyšky.

Cykloalkenylom je výhodne C₄-C₆-cykloalkenyllová skupina, ako je cyklobutenyl, cyklopentenyl alebo cyklohexenyl. Ak je cykloalkenyllová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C₁-C₄-alkylové zvyšky.

Cykloalkoxylovou skupinou je výhodne C₅-C₆-cykloalkoxylová skupina, ako je cyklopentyloxylová alebo cyklohexyloxylová skupina. Ak je cykloalkoxylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C₁-C₄-alkylové zvyšky.

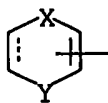
Cykloalkenyloxylovou skupinou je výhodne C₅-C₆-cykloalkenyloxylová skupina, ako je cyklopentyloxylová alebo cyklohexyloxylová skupina. Ak je cykloalkenyloxylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C₁-C₄-alkylové zvyšky.

Arylom je výhodne fenyl.

Ak A znamená fenylovú skupinu, táto môže obsahovať jeden, dva alebo tri z vyššie uvedených substituentov v akejkoľvek polohe. Tieto substituenty sú výhodne zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, difluórmetyl, trifluórmetyl a halogén, predovšetkým chlór, bróm a jód. Predovšetkým výhodne fenylová skupina obsahuje substituent v polohe 2.

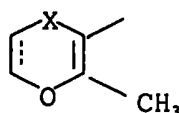
Ak A znamená 5-členný heterocyklickú skupinu, je ňou predovšetkým furylový, tiazolylový, pyrazolylový, imidazolylový, oxazolylový, tienylový, triazolylový alebo tiadiazolylový zvyšok alebo jeho zodpovedajúce dihydro- alebo tetrahydro- deriváty. Výhodný je tiazolylový alebo pyrazolylový zvyšok.

Ak A znamená 6-člennú heterocyklickú skupinu, je ňou predovšetkým pyridylový zvyšok alebo zvyšok vzorca :



v ktorom jeden zo zvyškov X a Y znamená O, S alebo NR^{12} , kde R^{12} predstavuje H alebo alkyl, a druhý zo zvyškov X a Y znamená CH_2 , S, SO, SO_2 alebo NR^9 . Bodkovaná čiara znamená, že tu prípadne môže byť dvojitá väzba.

6-členným aromatickým heterocyklom je predovšetkým výhodne pyridylový zvyšok, najmä 3-pyridylový zvyšok, alebo zvyšok vzorca

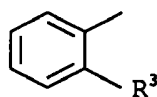


(A3) ,

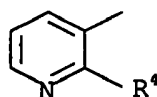
v ktorom X znamená CH_2 , S, SO alebo SO_2 .

Vyššie uvedené heterocyklické zvyšky môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 z vyššie uvedených substituentov, pričom tieto substituenty sú výhodne zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, difluórmetyl alebo trifluórmetyl.

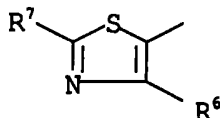
A je predovšetkým výhodne zvyšok zvolený zo vzorcov :



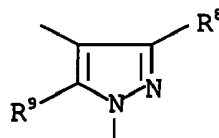
(A1)



(A2)



(A5)



(A7) CH_3

v ktorých R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 a R^9 navzájom nezávisle od seba znamenajú vodík, alkyl, predovšetkým metyl, halogén, najmä chlór, CHF_2 alebo CF_3 .

Zvyšok R^1 vo vzorci I výhodne predstavuje atóm vodíka.

Zvyšok R^2 vo vzorci I výhodne predstavuje fenylový zvyšok. R^2 výhodne obsahuje najmenej jeden substituent, ktorý je predovšetkým výhodne v polohe 2. Substituent (alebo substituenty) je (sú) výhodne zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, cykloalkyl, cykloalkenyl, halogén alebo fenyl.

Substituenty zvyšku R^2 môžu byť samotné znova substituované. Alifatické alebo cykloalifatické substituenty môžu byť čiastočne alebo úplne halogénované, predovšetkým fluórované alebo chlórované. Výhodne obsahujú 1, 2 alebo 3 atómy fluóru alebo chlóru. Ak substituentom zvyšku R^2 je fenylová skupina, táto fenylová skupina môže byť výhodne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, predovšetkým atómami chlóru, a/alebo zvyškom, ktorý je výhodne zvolený z alkylu a alkoxy. Predovšetkým výhodne je fenylová skupina substituovaná atómom halogénu v p-polohe, t.j. predovšetkým výhodným substituentom zvyšku R^2 je p-halogén-substituovaný fenylový zvyšok. Zvyšok R^2 môže byť tiež kondenzovaný s nasýteným 5-členným kruhom, pričom tento kruh môže vo svojej časti obsahovať 1 až 3 alkylové substituenty.

R^2 predstavuje v tomto prípade napríklad indanyl, tiaindanyl a oxaindanyl. Výhodný je indanyl a 2-oxaindanyl, ktoré sú viazané k dusíkovému atómu predovšetkým cez 4-polohu.

Podľa výhodného uskutočnenia, kompozícia podľa vynálezu zahrňuje ako amidovú zlúčeninu zlúčeninu vzorca I, v ktorej A má nižšie definovaný význam:

fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxatiynyl, dihydrooxatiynyloxid, dihydrooxatiynyl-dioxid, furyl, tiazolyl, pyrazolyl alebo oxazolyl, pričom tieto skupiny môžu obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, difluórmetyl a trifluórmetyl.

Podľa ďalšieho uskutočnenia, A znamená jednu z nasledujúcich skupín:

pyridin-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 substituentom, ako je halogén, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, metoxy, metyltio, metylsulfinyl alebo metylsulfonyl;

fenyl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 substituentom, ako je metyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód;

2-metyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-metyl-5,6-dihydro-1,4-oxatien-3-yl alebo jeho 4-oxid alebo jeho 4,4-dioxid;

2-metylfuran-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 4 a/alebo v polohe 5 metylom;

tiazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo v polohe 4 substituentom, ako je metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

tiazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo v polohe 5 substituentom, ako je metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

1-metylpyrazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 3 a/alebo v polohe 5 substituentom, ako je metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl; alebo

oxazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo v polohe 4 metylom alebo chlóróm.

Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, kompozície podľa vynálezu zahrňujú ako amidovú zlúčeninu zlúčeninu vzorca I, v ktorej R^2 znamená fenylovú skupinu, ktorá môže byť prípadne substituovaná 1, 2 alebo 3 z vyššie uvedených substituentov.

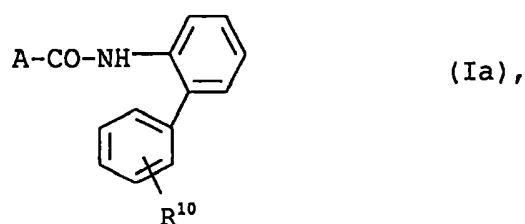
Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, kompozície podľa vynálezu obsahujú ako amidovú zlúčeninu zlúčeninu vzorca I, v ktorom R^2 znamená fenylovú skupinu, v ktorej jeden z nasledujúcich substituentov je v polohe 2:

C_3 - C_6 -alkyl, C_5 - C_6 -cykloalkenyl, C_5 - C_6 -cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, pričom tieto skupiny môžu byť substituované 1, 2 alebo 3 C_1 - C_4 -alkylovými skupinami,

fenyl, ktorý je substituovaný 1 až 5 atómami halogénu a/alebo 1 až 3 skupinami, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogénalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -halogénalkoxy, C_1 - C_4 -alkyltio a C_1 - C_4 -halogénalkyltio,

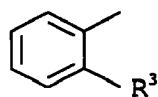
indanyl alebo oxaindanyl, ktoré môžu byť prípadne substituované 1, 2 alebo 3 C_1 - C_4 -alkylovými skupinami.

Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, kompozície podľa vynálezu obsahujú ako amidovú zlúčeninu zlúčeninu vzorca Ia,

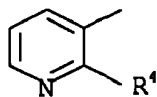


v ktorom

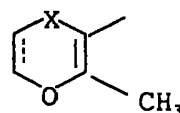
A znamená



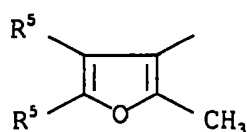
(A1)



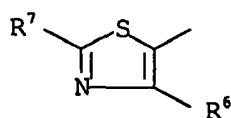
(A2)



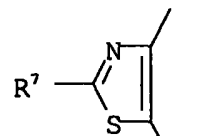
(A3)



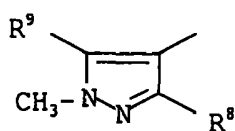
(A4)



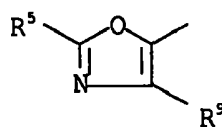
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

X predstavuje metylén, síru, sulfinyl alebo sulfonyl (SO₂),

R³ znamená metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód,

R⁴ predstavuje trifluórmetyl alebo chlór,

R⁵ znamená vodík alebo metyl,

R⁶ predstavuje metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,

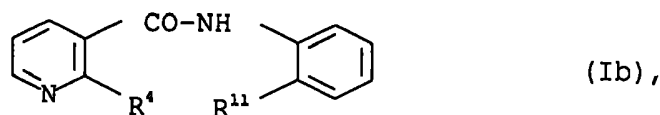
R⁷ znamená vodík, metyl alebo chlór,

R⁸ predstavuje metyl, difluórmetyl alebo trifluórmetyl,

R^9 znamená vodík, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,

R^{10} predstavuje C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkyltio alebo halogén.

Podľa predovšetkým výhodného uskutočnenia, kompozície obsahujú ako amidovú zlúčeninu zlúčeninu vzorca Ib



v ktorom

R^4 znamená halogén a

R^{11} predstavuje fenyl, ktorý je substituovaný halogénom.

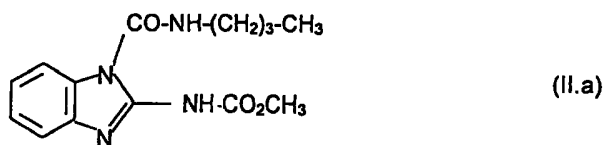
Výhodné amidové zlúčeniny vzorca I sú uvedené v EP-A-545 099 a 589 301, ktoré sú týmto ako celok zahrnuté do odkazov.

Príprava amidových zlúčenín vzorca I je známa, napríklad z EP-A-545 099 alebo 589 301 alebo sa môže uskutočniť s použitím analogických postupov.

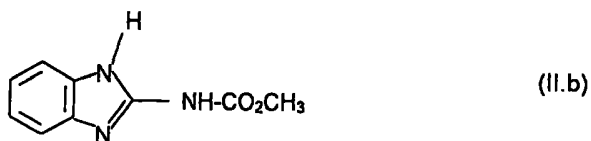
Účinnými zložkami vzorca II sú benzimidazoly alebo prekursori, ktoré ich uvoľňujú.

Predovšetkým vhodnými benzimidazolmi alebo prekursori, ktoré ich uvoľňujú sú zlúčeniny II.a až II.f uvedené nižšie:

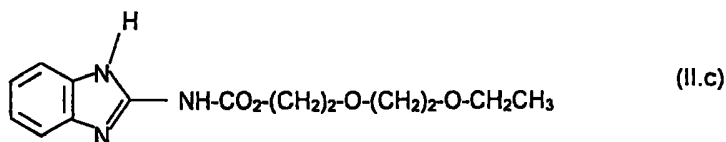
II.a: metylester kyseliny 1-(butylkarbamoyl)benzimidazol-2-ylkarbámovej



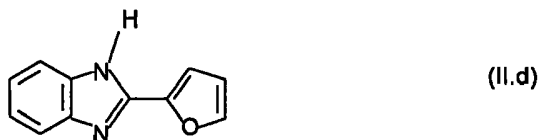
II.b: metylester kyseliny benzimidazol-2-ylkarbámovej



II.c: 2-(2-etoxyetoxy)etylester kyseliny benzimidazol-2-ylkarbámovej



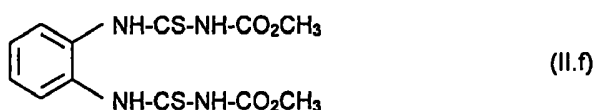
II.d: 2-(2'-furyl)benzimidazol



II.e: 2-(1,3-tiazol-4-yl)benzimidazol



II.f: dimetyľester kyseliny 4,4'-(o-fenylén)-bis(3-tioalofanát)



Samotné zlúčeniny II.a až II.f sú známe:

- * II.a (všeobecný názov: benomyl): US-A 3,631,176, CAS RN [17804-35-2];
- * II.b (všeobecný názov: carbendazim): US-A 3,657,443, CAS RN [10605-21-7];
- * II.c ((všeobecný názov: debacarb): CAS RN [62732-91-6];
- * II.d ((všeobecný názov: fuberidazol): CAS RN [3878-19-1];
- * II.e ((všeobecný názov: thiabendazol): US-A 3,017,415, CAS RN [148-79-8], a
- * II.f ((všeobecný názov: thiophanat-methyl): DE-A 19 30 540, CAS RN [23564-05-8].

Na rozvinutie synergickej aktivity je postačujúce dokonca malé množstvo amidovej zlúčeniny vzorca I. Amidová zlúčenina a benzimidazol sa výhodne použijú v hmotnostnom pomere v rozsahu od 20 : 1 do 1 : 20, predovšetkým od 10 : 1 do 1 : 10.

Vzhľadom na zásaditý charakter ich atómov dusíka, zlúčeniny vzorca II sú schopné tvoriť soli alebo adukty s anorganickými alebo organickými kyselinami alebo s kovovými iónmi.

Príkladmi anorganických kyselín sú kyseliny halogenovodíkové, ako je kyselina fluorovodíková, kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková a kyselina jodovodíková, a ďalej kyselina uhličitá, kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Vhodnými organickými kyselinami sú napríklad kyselina mravčia a alkánové kyseliny, ako je kyselina octová, kyselina trifluóroctová, kyselina trichlóroctová a kyselina propiónová, a tiež kyselina glykolová, kyselina tiokyanatá, kyselina mliečna, kyselina jantárová, kyselina citrónová, kyselina benzoová, kyselina škoricová, kyselina šťavelová, alkylsulfónové kyseliny (sulfónové kyseliny s lineárnymi alebo rozvetvenými alkylovými zvyškami s 1 až 20 atómami uhlíka), arylsulfónové kyseliny alebo aryldisulfónové kyseliny (aromatické zvyšky, ako je fenyl a naftyl, ktoré nesú jednu alebo dve skupiny sulfónovej kyseliny), alkylfosfónové kyseliny (fosfónové kyseliny s lineárnymi alebo rozvetvenými alkylovými zvyškami s 1 až 20 atómami uhlíka), arylfosfónové kyseliny alebo aryldifosfónové kyseliny (aromatické zvyšky, ako je fenyl a naftyl, ktoré nesú jednu alebo dve skupiny fosfónovej kyseliny), pričom alkylové alebo arylové zvyšky môžu niesť ďalšie substituenty, napríklad p-toluénsulfónová kyselina, salicylová kyselina, p-aminosalicylová kyselina, 2-fenoxybenzoová kyselina, 2-acetoxybenzoová kyselina, a podobne.

Vhodnými kovovými iónmi sú predovšetkým ióny prvkov prvej až ôsmej podskupiny, predovšetkým chróm, mangán, železo, kobalt, nikel, meď, zinok, a ďalej druhej hlavnej skupiny, predovšetkým vápnik a horčík, a tretej a štvrtej hlavnej skupiny, predovšetkým hliník, cín a olovo. Kovy môžu vhodne jestvovať v rozličných, im prináležiacich mocenstvách.

Pri príprave zmesí je výhodné použiť čisté účinné zložky vzorca I a vzorca II, ku ktorým sa môžu primiešať ďalšie účinné zložky proti škodlivým hubám alebo proti ďalším škodcom, ako je hmyz, pavúkovité alebo háďatká, alebo iné herbicídne účinné zložky alebo účinné zložky na reguláciu rastu alebo hnojivá.

Zmesi zlúčenín I a II alebo zlúčeniny I a II použité súčasne, spoločne alebo oddelene, vykazujú vynikajúcu účinnosť proti širokému spektru fytopatogénnych húb, predovšetkým z tried *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*, *Phycomycetes* a *Deuteromycetes*.

Niektoré z nich pôsobia systémovo a môžu sa preto použiť ako listové a pôdne fungicídy.

Sú špecificky významné na ničenie veľkého množstva húb v rozličných plodinách, ako je bavník, druhy zeleniny (napríklad uhorky, strukoviny, rajčiaky, zemiaky a tekvicovité), jačmeň, tráva, ovos, banánovník, kávovník, kukurica, ovocné stromy, ryža, raž, sója, vinič, pšenica, okrasné rastliny, cukrová repa a celý rad semien.

Sú predovšetkým vhodné na ničenie nasledujúcich fytopatogénnych húb: *Erysiphe graminis* (múčnatka pravá) na obilninách, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na tekvicovitých, *Podosphaera leucotricha* na jabloniach, *Uncinula necator* na viniči hroznorodom, druhy *Puccinia* na obilninách, druhy *Rhizoctonia* na bavlíku, ryži a trávniku, druhy *Ustilago* na obilninách a cukrovej repe, *Venturia inaequalis* (chrastavosť) na jabloniach, druhy *Helminthosporium* na obilninách, *Septoria nodorum* na pšenici, *Botrytis cinerea* (pleseň sivá) na jahodách, zelenine, okrasných rastlinách a viniči hroznorodom, *Cercospora arachidicola* na podzemnici olejnej, *Pseudocercospora herpotrichoides* na pšenici a jačmeni, *Pyricularia oryzae* na ryži, *Phytophthora infestans* na zemiakoch a rajčiakoch, *Plasmopara viticola* na viniči hroznorodom, druhy *Pseudoperonospora* na chmeli a uhorkách, druhy *Alternaria* na zelenine a ovocných stromoch, druhy *Mycosphaerella* na banánovníku a druhy *Fusarium* a *Verticillium*.

Zmesi podľa vynálezu sa môžu predovšetkým výhodne používať na ničenie huby múčnatky pravej na kultúrnych plodinách viniča hroznorodého a zeleniny a tiež na okrasných rastlinách.

Zlúčeniny vzorca I a II sa môžu aplikovať súčasne, buď spoločne alebo oddelene alebo následne po sebe, pričom postupnosť v prípade oddelenej aplikácie nemá vo všeobecnosti žiaden vplyv na výsledok miery regulácie.

V závislosti od požadovaného účinku sú aplikačné dávky zmesí podľa vynálezu, predovšetkým v oblasti poľnohospodárskych plodín, od 0,01 do 8 kg/ha, výhodne 0,1 až 5 kg/ha, predovšetkým výhodne 0,5 do 3,0 kg/ha.

Aplikačné dávky zlúčenín vzorca I sú od 0,01 do 2,5 kg/ha, výhodne 0,05 až 2,5 kg/ha, predovšetkým výhodne 0,1 až 1,0 kg/ha.

Zodpovedajúco, v prípade zlúčenín vzorca II, aplikačné dávky predstavujú od 0,01 do 10 kg/ha, výhodne 0,05 až 5 kg/ha, predovšetkým výhodne 0,05 až 2,0 kg/ha.

Na ošetrovanie semien predstavujú aplikačné dávky zmesi vo všeobecnosti od 0,001 do 250 g/kg osiva, výhodne 0,01 až 100 g/kg, predovšetkým výhodne 0,01 až 50 g/kg.

Ak je potrebné ničenie fytopatogénnych húb, oddelená alebo spoločná aplikácia zlúčenín vzorca I a vzorca II alebo zmesí zlúčenín vzorca I a vzorca II sa uskutočňuje postriekaním alebo poprášením semien, rastlín alebo pôdy pred alebo po vysiatí rastlín alebo pred alebo po vzídení rastlín.

Fungicídne synergické zmesi podľa vynálezu alebo zlúčeniny vzorca I a vzorca II, sa môžu formulovať napríklad vo forme priamo striekateľných roztokov, práškov a suspenzií alebo vo forme vysokokoncentrovaných vodných, olejových alebo iných suspenzií, disperzií, emulzií, olejov disperzií, pást, poprašovacích prostriedkov, posypových prostriedkov alebo granulátov, a aplikovať sa postrekovaním, rozstrekaním vo forme hmly, rozprašovaním, rozsýpaním alebo zalievaním. Forma použitia závisí od zamýšľaného účelu, v každom prípade je potrebné zabezpečiť čo najjemnejšie a rovnomerné rozdelenie zmesi podľa vynálezu.

Formulácie sa pripravujú známym spôsobom, napríklad pridaním rozpúšťadiel a/alebo nosičov k účinnej zložke, prípadne s použitím emulgačných a dispergačných činidiel, pričom sa ako pomocné rozpúšťadlá môžu použiť tiež ďalšie organické rozpúšťadlá, ak sa voda použije ako riedidlo. Pomocnými látkami vhodnými na tento účel sú základné rozpúšťadlá, ako sú aromatické zlúčeniny (napríklad xylén), chlórované aromatické zlúčeniny (napríklad chlórbenzény), parafíny (napríklad frakcie minerálnych olejov), alkoholy (napríklad metanol, butanol), ketóny (napríklad cyklohexanón), amíny (napríklad etanolamín, dimetylformamid) a voda; nosiča, ako sú mleté prírodné minerály (napríklad kaolíny, íly, mastenec, krieda) a mleté syntetické minerálne látky (napríklad jemne rozomletý oxid kremičitý, kremičitany); emulgačné činidlá, ako sú neiónové a aniónové emulgačné činidlá (napríklad

polyoxyetylénétery mastných alkoholov, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergačné činidlá, ako sú lignínsulfitové výluhy a metylcelulóza.

Vhodnými povrchovo aktívnymi látkami sú soli alkalických kovov, soli kovov alkalických zemín a amónne soli aromatických sulfónových kyselín, napríklad lignín-, fenol-, naftalén- a dibutylnaftalénsulfónovej kyseliny, a mastných kyselín, alkyl- a alkylarylsulfonátov, alkylsulfáty, laurylétersulfáty a sulfáty mastných alkoholov, a soli sulfátovaných hexa-, hepta- a oktadekanolov, alebo glykolétery mastných alkoholov, kondenzačné produkty sulfónovaného naftalénu a jeho derivátov s formaldehydom, kondenzačné produkty naftalénu alebo naftalénesulfónových kyselín s fenolom a formaldehydom, polyoxyetylénoktylfenoléter, etoxylovaný izooktyl-, oktyl- alebo nonylfenol, alkylfenolpolyglykolétery, tributylfenylpolyglykolétery, alkylarylpolyéter-alkoholy, izotridecylalkohol, kondenzačné produkty alkohol/etylénoxidu, etoxylovaný ricínový olej, polyoxyetylénalkylétery alebo polyoxypropylénalkylétery, laurylalkohol-polyglykoléteracetát, sorbitolestery, lignínsulfitové výluhy alebo metylcelulóza.

Práškové, posypové a poprašovacie prostriedky sa môžu pripraviť zmiešaním alebo spoločným zomletím zlúčenín vzorca I alebo II, alebo zmesi zlúčenín vzorca I a II, s pevným nosičom.

Granuláty (napríklad obalované granuláty, impregnované granuláty alebo homogénne granuláty) sa zvyčajne pripravujú naviazaním účinnej zložky alebo účinných zložiek na pevný nosič.

Plnidlami alebo pevnými nosičmi sú napríklad minerálne hlinky, ako sú kremelíny, silikagély, kremičitany, mastenec, kaolín, vápenec, vápno, krieda, bolus, spraš, íl, dolomit, diatomhlinka, síran vápenatý, síran horečnatý, oxid horečnatý, mleté syntetické materiály a hnojivá, ako je síran amónny, fosforečnan amónny, dusičnan amónny, močoviny, a produkty rastlinného pôvodu, ako je obilná múčka, múčka zo stromovej kôry, drevná múčka a múčka z orechových škrupín, prášková celulóza alebo ďalšie pevné nosiče.

Formulácie vo všeobecnosti obsahujú od 0,1 do 95 % hmotnostných, výhodne 0,5 až 90 % hmotnostných, jednej zo zlúčenín vzorca I alebo II alebo zmesi zlúčenín vzorca I a II. Účinné zložky sa používajú v čistote od 90 % do 100 %, výhodne 95 % až 100 % (podľa NMR spektra HPLC).

Zlúčeniny I alebo II, zmesi alebo zodpovedajúce formulácie sa používajú na ošetrovanie škodlivých húb, ich miesta výskytu, alebo rastlín, semien, pôd, plôch, materiálov alebo priestorov, ktoré sa majú pred nimi chrániť, fungicídne účinným množstvom zmesi alebo zlúčenín I a II v prípade oddelenej aplikácie.

Aplikácia sa môže uskutočniť pred alebo po napadnutí škodlivými hubami.

Príkladmi takýchto prípravkov obsahujúcich účinné zložky sú:

- I. Roztok pozostávajúci z 90 dielov hmotnostných účinných zložiek a 10 dielov hmotnostných N-metylpyrolidónu; tento roztok je vhodný na použitie vo forme mikrokvapiek;
- II. Zmes pozostávajúca z 20 dielov hmotnostných účinných zložiek, 80 dielov hmotnostných xylénu, 10 dielov hmotnostných aduktu 8 až 10 mol etylénoxidu a 1 mol N-monoetanolamidu kyseliny olejovej, 5 dielov hmotnostných vápenatej soli dodecylbenzénsulfónovej kyseliny, 5 dielov hmotnostných aduktu 40 mol etylénoxidu a 1 mol ricínového oleja; jemnou distribúciou roztoku vo vode sa získa disperzia;
- III. Vodná disperzia pozostávajúca z 20 dielov hmotnostných účinných zložiek, 40 dielov hmotnostných cyklohexanónu, 30 dielov hmotnostných izobutanolu, 20 dielov hmotnostných aduktu 40 mol etylénoxidu a 1 mol ricínového oleja;
- IV. Vodná disperzia pozostávajúca z 20 dielov hmotnostných účinných zložiek, 25 dielov hmotnostných cyklohexanolu, 65 dielov hmotnostných frakcie minerálneho oleja s teplotou varu 210 až 280 °C a 10 dielov hmotnostných aduktu 40 mol etylénoxidu a 1 mol ricínového oleja;
- V. Zmes, zomletá v kladívkovom mlyne, pozostávajúca z 80 dielov hmotnostných účinných zložiek, 3 dielov hmotnostných sodnej soli diizobutylnaftalén-1-sulfónovej kyseliny, 10 dielov hmotnostných sodnej soli kyseliny lignínsulfónovej zo sulfitových výluhov a 7 dielov hmotnostných práškoveho silikagél; postreková zmes sa získa jemnou distribúciou zmesi vo vode;

- VI. Dokonalá zmes pozostávajúca z 3 dielov hmotnostných účinných zložiek a 97 dielov hmotnostných jemne rozomletého kaolínu; tento poprašok obsahuje 3 % hmotnostné účinnej zložky;
- VII. Dokonalá zmes pozostávajúca z 30 dielov hmotnostných účinných zložiek, 92 dielov hmotnostných práškoveho silikagélu a 8 dielov hmotnostných parafrínového oleja, ktorý sa postriekal na povrch tohto silikagélu; táto formulácia účinnej zložke dobrú priľnavosť;
- VIII. Stabilná vodná disperzia pozostávajúca zo 40 dielov hmotnostných účinných zložiek, 10 dielov hmotnostných sodnej soli kondenzačného produktu kyseliny fenolsulfónovej/močoviny/formaldehydu, 2 diely hmotnostné silikagélu a 48 dielov hmotnostných vody; táto disperzia sa môže ďalej riediť;
- IX. Stabilná olejová disperzia 20 dielov hmotnostných účinných zložiek, 2 diely hmotnostné vápenatej soli kyseliny dodecylbenzénsulfónovej, 8 dielov hmotnostných polyglykoléru masného alkoholu, 20 dielov hmotnostných sodnej soli kondenzačného produktu kyseliny fenolsulfónovej/močoviny/-formaldehydu a 88 dielov hmotnostných parafrínového minerálneho oleja.

Príklady použitia

Synergická účinnosť zmesí podľa vynálezu sa môže demonštrovať pomocou nasledujúcich experimentov:

Účinné zložky, oddelene alebo spoločne, sa formulujú ako 10 % emulzia v zmesi 63 % hmotnostných cyklohexanónu a 27 % hmotnostných emulgačného činidla a zriedia sa vodou na požadovanú koncentráciu.

Vyhodnotenie sa uskutočňuje stanovením plochy napadnutých listov v percentách. Tieto percentuálne hodnoty sa konvertujú na účinnosť. Účinnosť (W) sa vypočíta nasledovne podľa Abbotovho vzorca:

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

α zodpovedá napadnutiu ošetrovaných rastlín hubami v percentách a

β zodpovedá napadnutiu neošetrovaných rastlín hubami (kontrola) v percentách

Účinnosť 0 znamená, že hladina napadnutia ošetrovaných rastlín zodpovedá hladine napadnutia neošetrovaných kontrolných rastlín; účinnosť 100 znamená, že ošetrované rastliny neboli napadnuté.

Očakávané účinnosti zmesí účinných zložiek sa stanovili s použitím Colbyho vzorca [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] a porovnali sa s pozorovanou účinnosťou.

Colbyho vzorec:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E očakávaná účinnosť, vyjadrená v percentách neošetrenej kontroly, pri použití zmesi účinných zložiek A a B v koncentráciách a a b
- x účinnosť, vyjadrená v percentách neošetrenej kontroly, pri použití účinnej zložky A v koncentrácii a
- y účinnosť, vyjadrená v percentách neošetrenej kontroly, pri použití účinnej zložky B v koncentrácii b

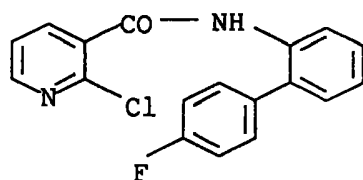
Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad použitia 1

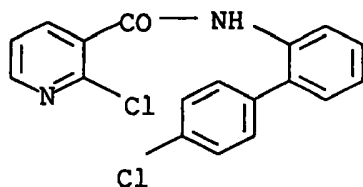
Účinnosť proti *Botrytis cinerea* na listoch papriky ročnej

Disky zelenej papriky ročnej sa postriekali do skvapnutia s vodným prípravkom účinnej zlúčeniny, ktorá sa pripravila zo zásobného roztoku obsahujúceho 10 % účinnej zložky, 63 % cyklohexanónu a 27 % emulgačného činidla. Dve hodiny po vysušení postreku sa disky plodu naočkovali so suspenziou spór *Botrytis cinerea* obsahujúcou $1,7 \times 10^6$ spór na ml 2 %-ného roztoku Biomalz. Naočkované disky plodov sa potom inkubovali vo vlhkých komorách pri teplote 18 °C počas 4 dní. Infekcia *Botrytis* na napadnutých diskoch plodov sa potom hodnotila vizuálne.

Použitými zlúčeninami vzorca I boli nasledujúce zložky:



I.1



I.2

Výsledky sú znázornené v tabuľkách 1 a 2 uvedených nižšie.

Tabuľka 1

Pokus	Účinná zložka (obsah v ppm)	Koncentrácia účinnej zložky v postrekovej kvapaline v ppm	Účinnosť v % neošetrenej kontroly
1C	Neošetrená kontrola	(100% napadnutie)	0
2C	Zlúčenina I.1	4	0
3C	Zlúčenina I.2	4	40
4C	Zlúčenina II.a	4	10
5C	Zlúčenina II.f	4	10

Tabuľka 2

Pokus	Zmesi podľa vynálezu (obsah v ppm)	Pozorovaná účinnosť	Vypočítaná účinnosť**)
6	4 ppm I.1 + 4 ppm II.a	30	10
7	4 ppm I.1 + 4 ppm II.f	25	10
8	4 ppm I.2 + 4 ppm II.f	60	46

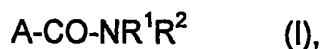
*) vypočítané podľa Colbyho vzorca

Výsledky testov ukazujú, že pre všetky zmesné pomery je pozorovaná účinnosť vyššia ako účinnosť, ktorá sa vypočítala vopred podľa Colbyho vzorca.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Fungicídna zmes, vyznačujúca sa tým, že ako účinné zložky obsahuje

a) amidovú zlúčeninu vzorca I



v ktorom

A znamená arylovú skupinu alebo aromatický alebo nearomatickú, 5- alebo 6-člennú heterocyklickú skupinu, ktorá obsahuje 1 až 3 heteroatómy zvolené z O, N a S;

kde arylová skupina alebo heterocyklická skupina môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, CHF₂, CF₃, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio, alkylsulfinyl a alkylsulfonyl;

R¹ predstavuje atóm vodíka;

R² znamená fenylovú alebo cykloalkylovú skupinu, ktorá môže prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, alkenyloxy, alkinyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogén, pričom alifatické a cykloalifatické zvyšky môžu byť čiastočne alebo úplne halogénované a/alebo cykloalifatické zvyšky môžu byť substituované 1 až 3 alkylóvymi skupinami a kde fenylová skupina môže obsahovať od 1 do 5 atómov halogénu a/alebo 1 až 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogénalkyl, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio a halogénalkyltio, a kde amidická fenylová skupina môže byť prípadne kondenzovaná s nasýteným 5-členným kruhom, ktorý môže byť prípadne substituovaný jednou alebo viacerými alkylóvymi skupinami a/alebo môže obsahovať heteroatóm zvolený z O a S, a

b) fungicídne účinnú zložku z triedy benzimidazolov alebo prekurzorov, ktoré ich uvoľňujú (II)

v synergicky účinnom množstve.

2. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že vo vzorci I zvyšok A predstavuje jednu z nasledujúcich skupín, ako je

fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxatiynyl, dihydrooxatiynyloxid, dihydrooxatiynyldioxid, furyl, tiazolyl, pyrazolyl alebo oxazolyl, pričom tieto skupiny môžu obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, difluórmetyl a trifluórmetyl.

3. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že vo vzorci I zvyšok A predstavuje jednu z nasledujúcich skupín, ako je

pyridin-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 substituentom, ako je halogén, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, metoxy, metyltio, metylsulfinyl alebo metylsulfonyl;

fenyl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 substituentom, ako je metyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód;

2-metyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-metyl-5,6-dihydro-1,4-oxatiyn-3-yl alebo jeho 4-oxid alebo jeho 4,4-dioxid;

2-metylfuran-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 4 a/alebo v polohe 5 metylom;

tiazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo v polohe 4 substituentom, ako je metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

tiazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo v polohe 5 substituentom, ako je metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

1-metylpyrazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 3 a/alebo v polohe 5 substituentom, ako je metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl; alebo

oxazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo v polohe 4 metylom alebo chlóróm.

4. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje zlúčeninu vzorca I, v ktorej R^2 znamená fenylovú skupinu,

ktorá môže byť prípadne substituovaná 1, 2 alebo 3 substituentami uvedenými v nároku 1.

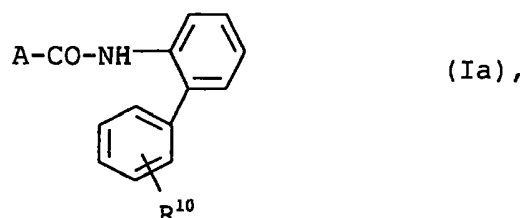
5. Fungicídna zmes podľa nároku 4, vyznačujúca sa tým, že R^2 znamená fenylovú skupinu, ktorá obsahuje jeden z nasledujúcich substituentov v polohe 2

C_3 - C_6 -alkyl, C_5 - C_6 -cykloalkenyl, C_5 - C_6 -cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, pričom tieto skupiny môžu byť substituované 1, 2 alebo 3 C_1 - C_4 -alkylovými skupinami,

fenyl, ktorý je substituovaný 1 až 5 atómami halogénu a/alebo 1 až 3 skupinami, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo súboru zahrňujúceho C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogénalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -halogénalkoxy, C_1 - C_4 -alkyltio a C_1 - C_4 -halogénalkyltio,

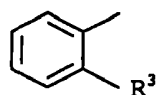
alebo kde R^2 znamená indanyl alebo oxaindanyl, ktorý môže byť prípadne substituovaný 1, 2 alebo 3 C_1 - C_4 -alkylovými skupinami.

6. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúca sa tým, že obsahuje amidovú zlúčeninu vzorca Ia uvedeného nižšie

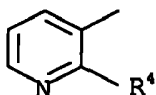


v ktorom

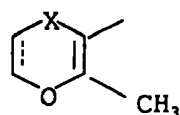
A znamená



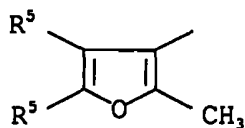
(A1)



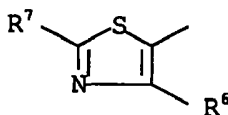
(A2)



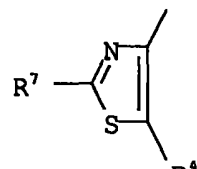
(A3)



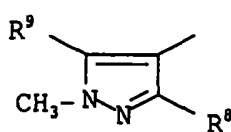
(A4)



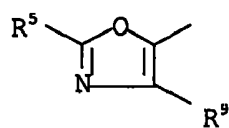
(A5)



(A6)



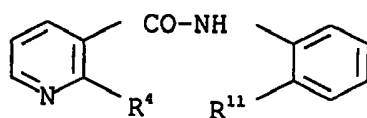
(A7)



(A8)

- X predstavuje metylén, síru, sulfinyl alebo sulfonyl (SO₂),
R³ znamená metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód,
R⁴ predstavuje trifluórmetyl alebo chlór,
R⁵ znamená vodík alebo metyl,
R⁶ predstavuje metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,
R⁷ znamená vodík, metyl alebo chlór,
R⁸ predstavuje metyl, difluórmetyl alebo trifluórmetyl,
R⁹ znamená vodík, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,
R¹⁰ predstavuje C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkyltio alebo halogén.

7. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúca sa tým, že ako amidovú zloženie obsahuje zloženie vzorca Ib uvedeného nižšie



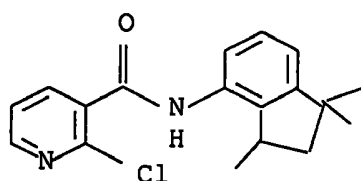
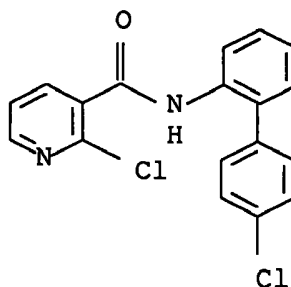
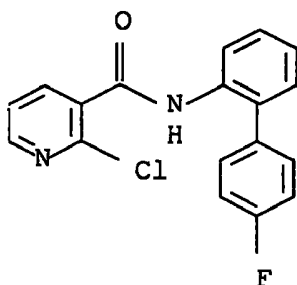
(Ib),

v ktorom

R⁴ znamená halogén a

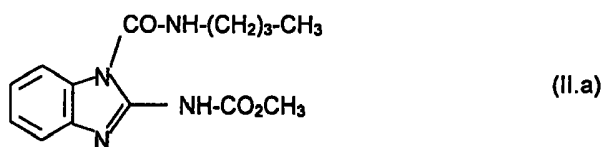
R^{11} predstavuje fenyl, ktorý je substituovaný halogénom.

8. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že ako amidovú zlúčeninu obsahuje zlúčeninu nižšie uvedených vzorcov

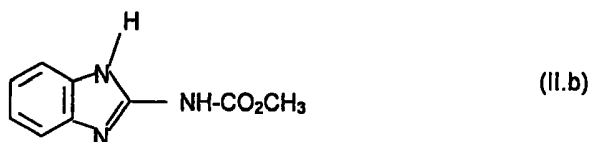


9. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že benzimidazoly alebo prekursorzy, ktoré ich uvoľňujú (II) sú zvolené zo skupiny zlúčenín

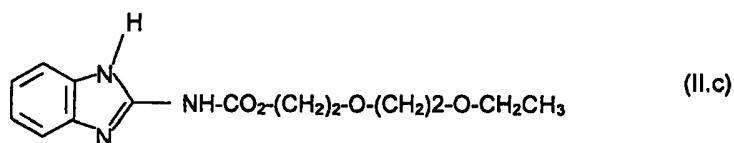
II.a: metylester kyseliny 1-(butylkarbamoyl)benzimidazol-2-ylkarbámovej



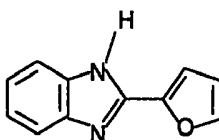
II.b: metylester kyseliny benzimidazol-2-ylkarbámovej



II.c: 2-(2-etoxyetoxy)etylester kyseliny benzimidazol-2-ylkarbámovej

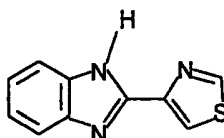


II.d: 2-(2'-furyl)benzimidazol



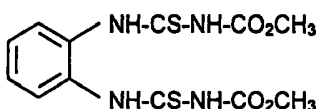
(II.d)

II.e: 2-(1,3-tiazol-4-yl)benzimidazol



(II.e)

II.f: dimetylester kyseliny 4,4'-(o-fenylén)-bis(3-tioalofanát)



(II.f)

10. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že je upravená do dvoch častí, pričom jedna časť obsahuje amidovú zlúčeninu na pevnom alebo kvapalnom nosiči a druhá časť obsahuje benzimidazol alebo prekursor, ktorý ho uvoľňuje II na pevnom alebo kvapalnom nosiči.
11. Spôsob ničenia škodlivých húb, vyznačujúci sa tým, že zahrňuje ošetrovanie húb, ich miesta výskytu, alebo materiálov, rastlín, semien, pôd, plôch, alebo priestorov, ktoré sa majú pred napadnutím hubami, s fungicídnu zmesou podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 10, pričom aplikácia účinných zložiek amidovej zlúčeniny I a benzimidazolu alebo prekursora, ktorý ho uvoľňuje II sa môže uskutočňovať súbežne, to znamená buď spolu alebo oddelene alebo následne.