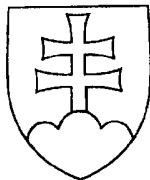


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **1691-96**
(22) Dátum podania prihlášky: **27. 6. 1995**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **3. 6. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **6/2003**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **94 201 898.7, 08/455 418**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **1. 7. 1994, 31. 5. 1995**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **EP, US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **10. 9. 1997**
Vestník ÚPV SR č.: **09/1997**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **2. 5. 2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP95/02501**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO96/01054**

(11) Číslo dokumentu:

283 327

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

A01N 43/653
B27K 3/50
/(A01N 43/653,
A01N 59:20,
A01N 43:653)

- (73) Majiteľ: **Janssen Pharmaceutica N. V., Beerse, BE;**
(72) Pôvodca: **Valcke Alex Raymond Albert, Wechelderzande, BE;**
Van der Flaas Mark Arthur Josepha, Herselt, BE;
(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Synergické kompozície obsahujúce metkonazol a iný triazol**

(57) Anotácia:
Synergické fungicídne kompozície obsahujú fungicídne účinný triazol a metkonazol na ošetrovanie rastlín, na konzerváciu dreva alebo biologicky degradujúcich materiálov.

SK 283327 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka synergických kompozícií metkonazolu a ďalšieho triazolu, ktoré sú použiteľné ako fungicídne konzervačné činidlá pri ochrane materiálu (predovšetkým dreva), rovnako ako agrochemikálie pri ochrane rastlín, plodov a semien.

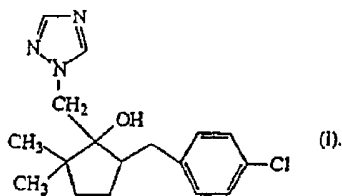
Doterajší stav techniky

Na imidazolové a triazolové deriváty sa sústreďuje zvláštny záujem ako na fungicídne činidlá a niekoľko týchto zlúčenín sa s týmto cieľom používa v širokom rozpore. Okrem toho, kombinácie obsahujúce dve alebo viac takýchto fungicídnych účinných zlúčenín sú už známe z niektorých patentových dokumentov, napríklad z EP-A-0 237 764, EP-A-0 393 746 a WO-95/00303. Teraz sa zistilo, že kompozície obsahujúce zvláštne pomery metkonazolu a ďalšieho fungicídneho triazolu majú synergickú fungicídnu účinnosť.

Podstata vynálezu

Vynález sa týka kompozícií obsahujúcich (I) metkonazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes a (II) aspoň jeden ďalší fungicídny triazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes, v množstvách produkujúcich vzájomne synergický účinok a nosič.

Metkonazol (I), ako bol uvedený, je generický názov pre zlúčeninu 5-[(4-chlórfenyl)metyl]-2,2-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)cyclopentanol, ktorá sa dá vyjadriť pomocou všeobecného vzorca



Táto zlúčenina, jej syntéza, rovnako ako aj jej fungicídne vlastnosti sú opísané v patentových dokumentoch EP-0 267 778, EP-0 294 222, EP-0 329 397, EP-0 357 404, EP-0 488 395, EP-0 529 976 a EP-0 576 834. Jej použitie v biologických kompozíciách na konzerváciu priemyselných materiálov je opísané v dokumente EP-0 341 954.

Druhý uvedený fungicídny triazol (II) sa výhodne zvolí zo skupiny zahrnujúcej:

azakonazol:

1-[[2-(2,4-dichlórfenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]metyl]-1H-1,2,4-triazol,

brónkonazol:

1-[4-bróm-2-(2,4-dichlórfenyl)tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol,

cyprokonazol:

alfa-(4-chlórfenyl)-alfa-(1-cyklopropyletyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etyl,

difenokonazol:

1-[2-[4-(4-chlórfenoxy)-2-chlórfenyl]-4-metyl-1,3-dioxolan-2-ylmetyl]-1H-1,2,4-triazol,

epoxikonazol:

1-[3-(2-chlórfenyl)-2-(4-fluórfenyl)oxiran-2-ylmetyl]-1H-1,2,4-triazol,

fenbukonazol:

4-(4-chlórfenyl)-2-fenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)butyronitril,

hexakonazol:

alfa-butyl-alfa-(2,4-dichlórfenyl)-1H-(2,4-dichlórfenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etyl,

penkonazol:

1-[2-(2,4-dichlórfenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol,

propikonazol:

1-[2-(2,4-dichlórfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]metyl]-1H-1,2,4-triazol,

tebukonazol:

alfa-[2-(4-chlórfenyl)etyl]-alfa-(1,1-dimetyletyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etyl a

tritikonazol:

(E)-5-(4-chlórfenyl)metylen)-2,2-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmetyl)cyclopentanol.

Účinné zložky použiteľné v zmesiach alebo kompozíciách podľa vynálezu môžu byť použité ako stereochemické zmesi alebo ako čisté stereoizoméry. Metkonazol sa môže vyskytovať ako 1,5-cis alebo 1,5-trans izomér. V kompozíciách podľa vynálezu sa výhodne používa 1,5-cis izomér. V prípade stechiometrických zmesí ide o použitie zmesí obsahujúcich prevažne (viac ako 50 %) cis-izomér.

Účinné zložky (I) a (II) môžu byť prítomné vo forme bázy alebo soli, pričom soľ sa získa reakciou bázeickej formy s vhodnou kyselinou. Vhodné kyseliny sú napríklad anorganické kyseliny, predovšetkým kyseliny hlogenodíkové, t. j. kyselina fluorovodíková, chlorovodíková, bromovodíková a jodovodíková, ďalej kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina fosforečná a pod.; alebo organické kyseliny, ako napríklad kyselina octová, propánová, hydroxyoctová, 2-oxopropánová, 2-hydroxypropánová, etándiová, propándiová, butándiová, (Z)-2-buténdiová, (E)-2-buténdiová, 2-hydroxybutándiová, 2,3-dihydroxybutándiová, 2-hydroxy-1,2,3-propántrikarboxylová, metánsulfónová, etánsulfónová, benzénsulfónová, 4-metylbenzénsulfónová, cyklohexánsulfámová, 2-hydroxybenzoová, 4-amino-2-hydroxybenzoová a pod. kyseliny. Uvedené soli sú zvyčajne najvhodnejšie na prípravu kompozícií použiteľných ako agrochemikálie.

Výraz „forma soli“ takisto zahŕňa komplexy kovových solí, ktoré môžu tvoriť, účinnú zložku (I) alebo (II). Tieto komplexy kovových solí sú zvyčajne najvhodnejšie na prípravu kompozícií použiteľných pri konzervácii materiálu, predovšetkým pri konzervácii dreva. Buď sa jedna zo zložiek môže vyskytovať ako komplex a druhá nie, alebo sa obidve zložky môžu vyskytovať ako komplex. Uvedené komplexy kovových solí tvoria komplex medzi jednou alebo viacerými účinnými zložkami a jednou alebo viacerými organickými alebo anorganickými kovovými soľami. Použiteľné organické alebo anorganické kovové soli sú napríklad kovové soli obsahujúce halogenidy, dusičnany, sírany, uhličitan, hydroxidy, oxidy, boráty, fosforečnany, acetáty, trifluoracetáty, trichloracetáty, propionáty, vínany, sulfonáty, napríklad metánsulfonáty, 4-metylbenzénsulfonáty, salicyláty, benzoáty a pod., kovov druhej hlavnej skupiny periodického systému, napríklad horčíka alebo vápnika, kovov tretej alebo štvrtej hlavnej skupiny, napríklad hliníka, cínu, olova a podobných kovov, rovnako ako aj kovov prvej a ôsmej prechodnej skupiny periodického systému, napríklad chrómu, mangánu, železa, kobaltu, nikla, medi, zinku, striebra, kadmia, antimónia, ortuti, bizmutu a pod. Výhodné sú prvky patriace k prechodným prvkom štvrtej skupiny, predovšetkým meď a zinok, buď použité samo-

statne alebo vo vzájomnej kombinácii, prípadne v kombinácii s jedným alebo niekoľkými z uvedených kovov. Kovové ióny môžu byť prítomné v ľubovoľnom množstve, pričom najvýhodnejšia kovová meď sa najvýhodnejšie použije vo svojej dvojmojnej forme Cu (II). Medzi vhodné zlúčeniny medi patrí síran meďnatý, octan meďnatý, hydroxid meďnatý, oxid meďnatý, boritan meďnatý, fluorid meďnatý a predovšetkým kuprumhydroxidkarbonát $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$. Pomer (hm./hm.) množstva medi k celkovému množstvu triazolov (metkonazolu (I) a druhého triazolu (II)) sa vo výhodných kompozíciách na konzerváciu dreva pohybuje v rozmedzí približne od 1 : 1 do 20 : 1, výhodnejšie v rozmedzí približne od 2 : 1 do 5 : 1. Uvedené komplexy môžu byť buď mono- alebo polynukleárne a môžu obsahovať jeden alebo viac dielov účinných zložiek ako ligánd. Komplexy kovových solí a účinných zložiek sa dajú bežne pripraviť rozpustením komplexov kovových solí vo vhodnom rozpúšťadle, napríklad etanole a pridaním účinných zložiek. Takto získané komplexy sa dajú izolovať v tomto odbore pomocou známych techník, napríklad filtráciou alebo odparovaním a ďalej čistiť, napríklad rekryštalizáciou. Výraz „sol“¹, ako je tu použitý, takisto zahŕňa solváty, ktoré sú metkonazol a ďalšie fungicídne triazoly schopné vytvoriť, napríklad hydráty, alkoholáty a pod.

Synergické zmesi podľa vynálezu sú najvhodnejšie na potlačenie plesní alebo prevenciu proti ich rastu v rastlinách alebo predovšetkým v rastlinných produktoch vrátane dreva; v papierovine na výrobu papiera; a takisto v biologicky degradujúcich materiáloch, napríklad v textíliách vyrobených z prírodných vlákien, napríklad bavlna, ľan, konope, vlna, hodvábe a pod.; v textíliách vyrobených zo syntetických vlákien, napríklad polyamidových, polyakrilonitrilových alebo polyesterových vlákien, alebo zmesí týchto vlákien; potahových materiáloch, napríklad olejových farbách, disperzných farbách, lakoch, lakových fóliách, roztokoch na bielenie, konečných náteroch a pod.; lepidlách a ďalších takýchto materiáloch, ktoré biologicky degradujú v dôsledku pôsobenia plesní.

Synergické zmesi podľa vynálezu sú účinné proti množstvu plesní. Konkrétne sú účinné proti plesniam s označením *Ascomycetes* (napr. *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Uncinula*, *Aureobasidium*, *Sclerophoma*); *Basidiomycetes* (napr. *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Puccinia*, *Coniophora*, *Serpula*, *Poria*, *Uromyces*, *Gloeophyllum*, *Lentinus*, *Coriolus*, *Irpex*); *Fungi imperfecti* (napr. *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia*, *Penicillium*, *Geotrichum*).

Synergické zmesi podľa vynálezu majú vynikajúce hojivé, preventívne a systematicky fungicídne účinky pri ochrane rastlín, predovšetkým pestovaných rastlín. Zmesi podľa vynálezu sa dajú použiť na ochranu rastlín alebo ich častí, napríklad plodov, kvetov, listia, stoniek, koreňov, hlŕuz rastlín alebo pestovaných rastlín infikovaných, poškodených alebo zničených mikroorganizmami, pričom neskôr rastúce časti rastlín sú chránené proti týmto mikroorganizmom. Zmesi podľa vynálezu sa dajú použiť na dezinfikovanie semien (plodov, hlŕuz, obilných zŕn), na ošetrenie rastlinných rezov, rovnako ako aj na boj proti fytopatogénym plesniam vyskytujúcim sa v pôde. Zmesi podľa vynálezu sú osobitne obľúbené preto, lebo ich rastliny dobre znášajú a nezaťažujú podstatnejšie životné prostredie (nízke aplikačné dávky).

Kultúrne rastliny, pre ktoré sa dajú kombinácie účinných zložiek podľa vynálezu použiť, sú konkrétne obilniny, predovšetkým pšenica, jačmeň, ovos, žito, ražná, sorghum a pod.; repa, napríklad, cukrová repa a kŕmna repa;

malvica a kôstkovité ovocie a bobuloviny, napríklad jablká, hrušky, slivky, broskyne, mandle, čerešne, jahody, maliny a borievky; strukoviny, napríklad hrach, šošovica, fazuľa, sójové bôby; olejnaté rastliny, napríklad repka, horčica, olej, olivy, slnečnica, kokos, ricín obyčajný, kakaovník, podzemnica olejnatá; dyňovité rastliny, napríklad tekvica, tekvica, melóny, uhorky, cukety; vláknité rastliny, napríklad bavlna, ľan, konope, juta; citrusové plody, napr. pomaranč, citrón, grapefruit, mandarínka; zelenina, napríklad špenát, šalát, špargľa, kel a okružlica, karotka, cibuľa, paradajka, zemiaky, palivá a sladká paprika; vavrínovité rastliny, napríklad avokádo, škoricovník, gáľovník; alebo rastliny, ako je napríklad kukurica, tabakovník, orechovník, kávovník, cukrová trstina, čajovník, vinič hroznorodý, chmeľ, banánovník, kaučukovník, rovnako ako aj okrasné rastliny, napríklad kvety, kere, opadavé a vždy zelené stromy, napríklad koniféry. Tento zoznam rastlín je len ilustratívny a nijako neobmedzujúci.

Určitým spôsobom podanie synergetickej kompozície obsahujúcej účinné zložky (I) a (II) je aplikácia na nadzemné časti rastlín, predovšetkým listy (listová aplikácia). Počet aplikácií a objem aplikovaných dávok sa zvolí podľa biologických a klimatických podmienok potrebných na život kausatívneho činiteľa. Účinné zložky môžu byť takisto aplikované do pôdy a môžu sa do rastlín dostať skrz koreňový systém (systémová účinnosť), v tomto prípade môže byť miesto, na ktorom sa rastliny nachádzajú, postriekané tekutou kompozíciou, alebo môžu byť kompozície pridané do pôdy v pevnej forme, napríklad vo forme granulátu (pôdna aplikácia). Zlúčeniny (I) a (II) môžu byť nanesené na semená postupným napúšťaním semien potahovou kompozíciou jednej a potom druhej účinnej zložky, alebo napúšťaním semien potahovou kompozíciou obsahujúcou obidve účinné zložky.

Synergické zmesi podľa vynálezu sú takisto použiteľné ako činidlá konzervujúce drevo tak proti ničiacim, ako aj proti odfarbujúcim hubám. Za drevo, ktoré sa dá chrániť synergetickými kompozíciami podľa vynálezu, sa dajú považovať napríklad drevené produkty, predovšetkým rezivo (dosky, fošne), stavebné drevo, železničné podvaly, telefónne stĺpy, ploty, drevené obaly, prútené výrobky, preglejka, drevotriesky, materiál pre stolárčinu, mosty alebo drevené výrobky, ktoré sa zvyčajne používajú v staviteľstve a v truhlárstve. Synergické kompozície podľa vynálezu sa dajú takisto výhodne aplikovať pri výrobe celulózy a v pierníctve, predovšetkým na ochranu papieroviny pri výrobe papiera pred napadnutím plesňou.

Chrániť drevo pred vznikom škvr, odfarbením a kazom, predovšetkým chrániť ho v podstate pred hnilobou, práchnivením, stratou jeho užitkových mechanických vlastností, ako je napríklad pevnosť v lome, nárazuvzdornosť a pevnosť v šmyku, alebo zhoršením optických a ďalších užitkových vlastností vzhľadom na výskyt zápachu, zafarbenia a vznik škvr. Tieto javy sú spôsobené množstvom mikroorganizmov, z ktorých nasledujúce sú ich typické príklady:

Huby odfarbujúce drevo:

1. *Ascomycetes*:

Ceratocystis napr. *Ceratocystis minor*

Aureobasidium napr. *Aureobasidium pullulans*

Sclerophoma napr. *Sclerophoma pithophila*

Scladsporium napr. *Scladsporium herbarum*

2. *Deuteromycetes*:

Fungi imperfecti

Aspergillus napr. *Aspergillus niger*

Dactylium napr. *Dactylium fusarioides*

Penicillium napr. *P. brevicaulis*, *P. variabile*, *P. funiculosum* alebo *P. glaucum*

Scopularia napr. *Scopularia phycomyces*

Trichoderma napr. *Trichoderma viride* alebo *Trichoderma lignorum*

Alternaria napr. *Alternaria terius*, *Alternaria alternata*

3. Zygomycetes:

Mucor napr. *Mucor spinosus*

Huby ničiace drevo:

1. mákké plesňové huby:

Chaetomium napr. *Ch. globosum* alebo *Ch. albaarenulum*

Humicola napr. *Humicola grisea*

Petriella napr. *Petriella setifera*

Trichurus napr. *Trichurus spiralis*

2. Biele a hnedé plesňové huby:

Coniophora napr. *Coniophora puteana*

Coriolus napr. *Coriolus versicolor*

Donkioporia napr. *Donkioporia expansa*

Glenospora napr. *Glenospora graphii*

Gleopphyllum napr. *Gl. abietinum*, *Gl. adaratum*, *Gl. pro-*

tractum, *Gl. separium* alebo *Gl. trabeum*

Lentinus napr. *Lentinus cyathiformes*, *L. edodes*, *L. lepide-*

us, *L. grinus* alebo *L. squarulosus*

Paxillus napr. *Paxillus panuoides* *Pleurotus* alebo *Pleuro-*

ostreatus *Poria* napr. *P. monticola*, *P. placenta*, *P. va-*

illantii alebo *P. vaporaria*

Serpula (*Merulius*) napr. *Serpula himantoides* alebo *S. lac-*

rymans

Stereum napr. *Stereum hirsutum*

Trychophyton napr. *Trychophyton mentagrophytes*

Tyromyces napr. *Tyromyces palustris*

S cieľom ochrany dreva pred kazom sa toto drevo ošetruje synergickými kompozíciami podľa vynálezu. Takéto ošetrovanie sa uskutočňuje pomocou niekoľkých rôznych postupov, napríklad ošetrovaním dreva v uzatvorenom pretlakovom alebo podtlakovom systéme, v termálnych alebo namáčacích systémoch a pod., alebo pomocou množstva rôznych povrchových ošetrovaní, napr. kefovaním, namáčaním, postrekom alebo nasakovaním dreva formuláciou obsahujúcou činidlá konzervujúce drevo, ako je metkonazol a fungicídny triazol.

Množstvo jednotlivých účinných zložiek, t. j. metkonazolu (I) a fungicídneho triazolu (II) v kompozíciách podľa vynálezu musí byť také, aby umožnilo po aplikácii dosiahnuť vzájomne synergický fungicídny účinok. Bolo vypočítané, že ak majú byť kompozície použité priamo, mala by sa koncentrácia metkonazolu, t. j. jeho bázičného ekvivalentu, pohybovať v rozmedzí od 10 do 15 000 ppm, výhodne od 50 do 12 000 ppm alebo od 50 do 6000 ppm a výhodnejšie od 100 do 3000 ppm; a koncentrácia druhého triazolu, t. j. jeho bázičného ekvivalentu, by sa mala pohybovať v rozmedzí od 10 do 15 000 ppm, výhodnejšie od 50 do 10 000 ppm alebo od 100 do 8000 ppm a výhodnejšie od 200 do 6000 ppm. V mnohých prípadoch môžu byť uvedené kompozície, ktoré majú byť použité priamo, získané z koncentrátov nariedením vodným alebo organickým médiom, pričom aj takéto koncentráty patria pod výraz kompozícia, ktorý je použitý pri definovaní vynálezu. Obsah účinných zložiek v naznačených kompozíciách sa pohybuje od 0,01 do 95 %, výhodne od 0,1 do 50 %, výhodnejšie od 0,1 do 20 % a najvýhodnejšie od 0,2 do 15 % hmotnostných. Kompozície podľa vynálezu sa výhodne používajú vo forme roztokov alebo emulzií.

Pomer medzi účinnými zložkami so všeobecným vzorcom (I) a (II) uvedených synergických kompozícií sa môže pohybovať v relatívne širokom rozmedzí a bude závisieť od povahy účinnej látky (II). Ale tento pomer bude taký, aby poskytol vzájomne synergický fungicídny účinok. Zistilo sa, že by sa pomer medzi účinnými zložkami (I) a (II) (metkonazol : druhý triazol) mal pohybovať v rozmedzí medzi 50 : 1 a 1 : 50, výhodnejšie medzi 20 : 1 a 1 : 20. Výhodnejšie by sa tento pomer mal pohybovať medzi 10 : 1 a 1 : 10 a najvýhodnejšie medzi 5 : 1 a 1 : 5.

Účinné zložky so všeobecným vzorcom (I) a (II) sa používajú v nemodifikovanej forme alebo spoločne s adjuvans konvenčne používanými v tomto odbore pre podobné formulácie. Formulácie, t. j. kompozície, prípravky alebo zmesi obsahujúce účinné zložky a ak je to vhodné, pevné alebo tekuté adjuvans, sa pripravujú pomocou postupov v tomto odbore známych, napr. homogénneho zmiešavania a/alebo mletia účinných zložiek s nastavovacími alebo plnivami, napr. rozpúšťadlami, pevnými nosičmi a ak je to vhodné, povrchovo aktívnymi zlúčeninami (povrchovo aktívnymi činidlami) na emulgovateľné koncentráty, priamo rozstrekovateľné alebo riediteľné roztoky, riedené emulzie, namáčateľné prášky, rozpustné prášky, prach, granuláty, prípadne zapuzdrené napríklad v polymérnych materiáloch. Tak povaha kompozícií, ako aj spôsoby aplikácie, napríklad postrek, rozprašovanie, rozptyľovanie alebo zalievanie, namáčanie, napustenie alebo impregnácia, by mali byť v závislosti od zamýšľanej aplikácie a prevládajúcich okolností. Je zjavné, že na ochranu rastlín a na konzerváciu materiálov bude potrebné použiť všeobecne odlišné kompozície s odlišnými vlastnosťami. Najprv budú opísané nosiče a adjuvans, ktoré sa dajú zhodne použiť v oboch typoch kompozícií.

Nosiče a adjuvans vhodné na použitie v kompozíciách podľa vynálezu môžu byť pevné alebo tekuté a zodpovedajú vhodným látkam známym v tomto odbore na prípravu formulácií na ošetrovanie rastlín alebo ich miest výskytu, alebo na ošetrovanie rastlinných produktov, predovšetkým na ošetrovanie dreva, napríklad prírodné alebo regenerované minerálne látky, rozpúšťadlá, dispergačné činidlá, povrchovo aktívne činidlá, namáčacie činidlá, adhezíva, zahusťovadlá, spojivá, hnojivá, nemrznúce činidlá, repelenty, farbivá, inhibitory korózie, vodu odpudzujúce činidlá, vysušadlá, UV-stabilizátory a ďalšie účinné zložky.

Pevné nosiče, používané napríklad pre prachové kompozície a dispergovateľné prášky, sú zvyčajne prírodné minerálne plnivá, napríklad kalcit, mastenec, kaolín, montmorillonit alebo attapulgit. S cieľom zlepšiť fyzikálne vlastnosti je možné pridať vysoko dispergovanú kyselinu kremičitú alebo vysoko dispergované absorpčné polyméry. Vhodné granulované absorpčné nosiče sú nosiče pórovitého typu, napríklad pemza, drvená tehla, sepiolit alebo bentonit a vhodné nesorpčné nosiče sú materiály, ako napríklad kalcit alebo piesok. Okrem toho sa dá použiť veľký počet predgranulovaných materiálov a anorganickou alebo organickou povahou, napr. dolomit alebo rozmelnené rastlinné zvyšky.

Vhodné rozpúšťadlá sú aromatické uhľovodíky, vhodné frakcie obsahujúce 8 až 12 atómov uhlíka, napríklad dimetylbenzénové zmesi alebo substituované naftalény, ftaláty, ako napríklad dibutylftalát alebo dioktylftalát, alifatické alebo alicyklické uhľovodíky, ako napríklad cyklohexán alebo parafíny, alkoholy a glykoly a ich étery a estery, ako napríklad etanol, etylenglykol, etylénglykolmono- metyl alebo monoetyléter, ketóny, ako napríklad cyklohexanón, silne polárne rozpúšťadlá, ako napríklad N-metyl-2-pyrrolidón, dimetylsulfoxid alebo dimetylformamid, rovna-

ko, ako aj rastlinné oleje alebo epoxidované rastlinné oleje, ako napríklad epoxidovaný kokosový olej alebo olej zo sójových bôbov; alebo voda, prípadne zmes uvedených rozpúšťadiel.

Vhodné povrchovo aktívne zlúčeniny na použitie do kompozícií podľa vynálezu sú neiónové, kationové a/alebo aniónové povrchovo aktívne činidlá majúce dobré emulgačné, dispergačné a namáčacie vlastnosti. Je zrejmé, že výraz „povrchovo aktívne činidlo“ bude takisto zahrňovať zmesi povrchovo aktívnych činidiel.

Vhodné aniónové povrchovo aktívne činidlá môžu byť tak vodou rozpustné mydlá, ako aj vodou rozpustné syntetické povrchovo aktívne zlúčeniny.

Vhodné mydlá sú soli alkalických kovov, kovov alkalických zemín alebo nesubstituované alebo substituované amónne soli vyšších mastných kyselín s 10 až 22 atómami uhlíka, napríklad sodné alebo draselné soli kyseliny olejovej alebo stearovej, alebo zmesi prírodných mastných kyselín, ktoré sa dajú získať z kokosového oleja alebo lojového oleja. Okrem toho je možné zmieniť soli kyseliny metyl-2-aminoetánsulfónovej.

Ale častejšie sa používajú takzvané syntetické povrchovo aktívne činidlá, najmä mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfónované benzimidazolové deriváty alebo alkylarylsulfonáty. Mastné sulfonáty alebo sulfáty sú zvyčajne vo forme solí alkalických kovov, solí kovov alkalických zemín alebo nesubstituovaných alebo substituovaných amónnych solí a obsahujú alkalický radikálajúci 8 až 22 atómov uhlíka, pričom uvedený alkyl takisto obsahuje radikály odvodené od acylradikálov, napríklad sodná alebo vápenatá soľ lignosulfónovej kyseliny, dodecylsulfátu alebo zmesi sulfátov mastných alkoholov získaných z prírodných mastných kyselín. Tieto zlúčeniny takisto zahrňujú soli esterov kyseliny sírovej, adukty sulfónových kyselín mastných alkoholov a etylénoxidu. Sulfónované benzimidazolové deriváty výhodne obsahujú 2 skupiny kyseliny sulfónovej a jeden radikál mastnej kyseliny s obsahom 8 až 22 atómov uhlíka. Príkladom alkylarylsulfonátov sú sodné, vápenaté alebo trietanolamínové soli kyseliny dodecylbenzénsulfónovej, kyseliny dibutylnaftalénsulfónovej alebo kondenzačného produktu kyseliny naftalénsulfónovej a formaldehydu. Takisto vhodné sú zodpovedajúce fosfáty, napríklad soli esteru kyseliny fosforečnej a aduktu p-nonylfenolu so 4 až 14 molami etylénoxidu, alebo fosfolipidy.

Neiónové povrchovo aktívne činidlá sú výhodne polyglykoléterové deriváty alifatických alebo cykloalifatických alkoholov, alebo nasýtených alebo nenasýtených mastných kyselín a alkylfenolov, pričom uvedené deriváty obsahujú 3 až 10 glykoléterových skupín a 8 až 20 atómov uhlíka v (alifatickom) uhlíkovodíkovom zvyšku a 6 až 18 atómov uhlíka v alkylovom zvyšku alkylfenolov.

Ďalšie vhodné neiónové povrchovo aktívne činidlá sú vodou rozpustné adukty polyetylénoxidu s polypropylénglykolom, etylén-diaminopolypropylénglykolom obsahujúcim 1 až 10 atómov uhlíka v alkylovom reťazci, pričom adukty obsahujú 20 až 250 etylénglykoléterových skupín a 10 až 100 propylénglykoléterových skupín. Tieto kompozície zvyčajne obsahujú 1 až 5 etylénglykolových jednotiek na propylénglykolovú jednotku. Reprezentatívnymi príkladmi neiónových povrchovo aktívnych činidiel sú nonylfenolpolyetoxyetanol, ricínový olejpolyglykolétery, adukty polypropylénu a polyetylénoxidu, tributylfenoxy-polyetoxyetanol, polyetylénglykol a oktylfenoxypolyetoxyetanol. Estery mastných kyselín polyetylénosorbitanu, napríklad polyoxyetylénosorbitantrioléat, sú takisto vhodné neiónové povrchovo aktívne činidlá. Tieto povrchovo aktívne

činidlá nachádzajú použitie predovšetkým v kompozíciách určených na ochranu materiálov, najmä dreva.

Kationové povrchovo aktívne činidlá sú výhodné kvartérne amóniové soli, v ktorých je aspoň jedným N-substituentom alkylový radikál s 8 až 22 atómami uhlíka a ďalšími substituentmi sú nesubstituované alebo halogénované nízke alkylové, benzylové alebo hydroxylované nízke alkylové radikály. Soli sú výhodne vo forme halogenidov, metylsulfátov alebo etylsulfátov, napríklad stearyltrimetyl-amóniumchlorid alebo benzyldi(2-chlóretyl)etylámóniumbromid. Tieto povrchovo aktívne činidlá sú predovšetkým použiteľné v kompozíciách na agrochemické ciele.

Povrchovo aktívne činidlá obvyčajne v tomto odbore používané i pre formulácie sú opísané napríklad v týchto publikáciách: „McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual“, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981; H. Stache „Tensid-Taschenbuch“, druhé vydanie, C. Hanser Verlag, Munich & Vienna, 1981, M. a J. Ash „Encyclopedia of Surfactants“ zv. I - III, Chemical Publishing Co., New York, 1980 - 81.

Nasledujúce odseky sa týkajú predovšetkým kompozícií použiteľných na ochranu rastlín. Tieto kompozície sú zvyčajne formulované tak, aby boli neškodné pre pestované rastliny, ľahko a bezpečne aplikovateľné, aby mali dobrú biologickú dostupnosť pre hostiteľské rastliny a zostávali v prostredí len dočasne.

Osobitne výhodné aditíva použiteľné na zlepšenie aplikácie a zníženie dávky účinných zložiek sú prírodné (rastlinné alebo živočíšne) alebo syntetické fosfolipidy cefalínového alebo lecitínového typu, ako napríklad fosfatidyletanolamin, fosfatidylserín, fosfatidylglycerín, lyzolecitín alebo kardiolipon. Tieto fosfolipidy sa dajú získať z rastlinných alebo živočíšnych buniek, predovšetkým z mozgového, srdcového alebo pečeneového tkaniva, vaječných žltkov alebo sójových bôbov. Vhodné fosfolipidy sú napríklad fosfatidylcholinové zmesi. Syntetické fosfolipidy sú napríklad dioktanylfosfatidylcholin a dipalmitoylfosfatidylcholin.

V prípade tekutých a predovšetkým vodných alebo alkoholových formulácií sa odporúča pridať vhodné povrchovo aktívne činidlo buď aniónového, kationového, neiónového alebo amfotérneho typu. Výhodne budú uvedené povrchovo aktívne činidlá kationového typu a výhodnejšie to bude kvartérna amóniová soľ alebo zmes kvartérnych amóniových solí. Tieto kvartérne amóniové povrchovo aktívne činidlá obsahujú napríklad amóniové soli majúce štyri uhlíkovodíkové radikály, ktoré môžu byť prípadne substituované halogénovou skupinou, fenylovou skupinou, substituovanou fenylovou skupinou alebo hydroxy skupinou, pričom uvedené uhlíkovodíkové radikály sú predovšetkým alkylové a alkenylové radikály, ktoré môžu byť odvodené od mastných kyselín alebo alkoholov, napríklad cetyl, lauryl, palmityl, myristyl, oleyl a pod. alebo z hydrozylátov tvoriacich kokosový olej, lojový olej, olej zo sójových bôbov alebo ich hydrogenovaných foriem a pod.

Medzi tieto kvartérne amóniové soli patria napríklad soli trimetylkylamóniumhalogenidového typu, napríklad trimetyldodecylamóniumchlorid, trimetyldodecylamóniumchlorid, trimetylalloylamóniumchlorid, trimetyloleymóniumchlorid alebo dimetylkylbenzylamóniového typu, napr. dimetyldodecylbenzylamóniumchlorid, dimetyldodecylbenzylamóniumchlorid, dimetylhexadecylbenzylamóniumchlorid (všeobecne označovaný ako „cetalkóniumchlorid“), dimetyloktadecylbenzylamóniumchlorid, dimetylkokozybenzylamóniumchlorid, dimetylalloylbenzylamóniumchlorid a predovšetkým dimetyl C₈₋₁₈alkylbenzylamóniumchloridová zmes, ktorá je všeobecne známa ako „benzalkó-

niumchlorid“; dimetyldialkylamóniumhalogenidy, napríklad dimetyldioctylamóniumchlorid, dimetylkokozylamóniumchlorid, dimetylditalloylamóniumchlorid, dimetyloktyldecylamóniumchlorid, dimetyldodecylloktylamóniumchlorid, dimetyldihydrogenovaný talloylamóniumchlorid.

Výrazy „kokozy“, „talloyl“ a „hydrogenovaný talloyl“, ako boli použité v predchádzajúcom zozname kvartérnych amóniových solí, označujú uhlíkovodíkové radikály odvodené od hydrolyzátorov kokosového oleja, lojového oleja alebo hydrogenovaného lojového oleja.

Hmotnostný pomer medzi kvartérnymi amóniovými povrchovo aktívnymi činidlami a účinnou zložkou (I) sa pohybuje medzi 1 : 1 a 10 : 1. Vynikajúce výsledky boli dosiahnuté pri pomere približne 5 : 1.

Nasledujúce odseky sa budú týkať predovšetkým zlúčenín určených na ochranu dreva. Tieto kompozície sú zvyčajne formulované tak, aby dobre prenikali do dreva, pretrvávali tam dlhý čas a mohli byť priemyselne aplikovateľné.

Biocídne účinná kvartérna amóniová zlúčenina alebo terciálna amóniová soľ môže byť výhodne použitá vo forme emulzií triazolových zlúčenín vo vodných roztokoch kovových solí. Takto môžu byť vytvorené mikroemulzie, ktoré majú osobitné uplatnenie pri ochrane dreva. Ďalšie výhody týchto adjuvans sa týkajú ich solubilizáčného účinku na triazolové zlúčeniny, ich príspevkového biocídneho účinku a ich schopnosti podporovať prenikanie formulácie do dreva.

Spojivá zahrnujúce spojivové sušiacie oleje (napríklad ľanový olej) a živice, ktoré sú vodou riediteľné alebo riediteľné, dispergovateľné alebo emulgovateľné v organických rozpúšťadlách, napríklad akrylové, vinylové, polyesterové, polyuretánové, alkydové, fenolové, uhlíkovodíkové a silikónové živice. Ako spojivový materiál sa výhodne používajú zmesi alkydovej živice so sušiacim olejom. Časť spojivového materiálu môže byť ďalej substituovaná jedným alebo niekoľkými fixačnými činidlami alebo jedným alebo niekoľkými plastifikačnými činidlami. Tieto adjuvans oneskorujú alebo úplne zabraňujú odparovaniu účinných zložiek, rovnako ako ich zrážaniu alebo kryštalizácii. Takto môže byť nahradených približne 0,01 až 30 % spojivového materiálu. Vhodné plastifikačné činidlá sú estery kyseliny ftalovej, napríklad dibutylftalát a benzylbutylftalátové estery; estery kyseliny fosforečnej, napríklad tributylfosfát; estery masných kyselín, napríklad di(2-etylhexyl)adipát, butylstearát, amylstearát, butyloleát; glycerolétery; glykolétery; a estery kyseliny p-toluénsulfónovej. Vhodné fixačné činidlá sú polyvinylalkylové étery, napríklad polyvinylmetylétery, alebo ketóny, napríklad benzofenón alebo etylbenzofenón.

Z pohľadu ich rozpustnosti v organických rozpúšťadlách sú účinné zložky veľmi vhodné na aplikácie v bezvodom prostredí, čo je z hľadiska ochrany dreva zaujímavé. Drevo alebo drevené produkty, ktoré majú byť chránené, môžu byť takými roztokmi ľahko napustené. Ako organické rozpúšťadlá sa dajú použiť alifatické a aromatické uhlíkovodíky, ich chlórované deriváty, kyselinové amidy, minerálne oleje, alkoholy, étery, glykolétery, napríklad metylénchlorid, propylénglykol, metoxyetanol, etoxyetanol, N,N-dimetylformamid a pod., alebo zmesi týchto rozpúšťadiel, do ktorých môžu byť pridané dispergačné činidlá alebo emulgátory, ako napríklad sulfátovaný ricínový olej, sulfáty masných alkoholov a ďalšie aditíva.

Osobitne atraktívne formulácie obsahujú vodou rozpustné tekutiny konzervujúce drevo a obsahujúce vhodné množstvo vhodného rozpúšťadla, vhodného solubilizátora a obidvoch účinných zložiek. Výhodne sa v týchto formulá-

ciach použije 10 až 80 % rozpúšťadla, 20 až 80 % solubilizátora a 0,01 až 10 % účinných zložiek (I) a (II).

Vhodné solubilizátory, ktoré majú byť použité vo vodou rozpustných tekutinách konzervujúcich drevo, sa zvolia zo skupiny zahrnujúcej:

- i) adičné produkty 1 až 60 molov etylénoxidu a 1 molu fenolu, s ďalšou substitúciou aspoň jednou alkylovou skupinou s 1 až 15 atómami uhlíka a
- ii) adičné produkty 1 až 60 molov etylénoxidu a 1 molu ricínového oleja.

Najvýhodnejšie solubilizátory sa zvolia zo skupiny zahrnujúcej:

- i) adičné produkty 1 až 60 molov etylénoxidu a 1 molu nonylfenolu alebo oktylfenolu a
- ii) adičné produkty 1 až 60 molov etylénoxidu a 1 molu ricínového oleja.

Uvedené vhodné rozpúšťadlá by mali spĺňať požiadavky týkajúce sa dostatočnej solubilizovateľnosti účinných zložiek a ak sú pridané v kombinácii so solubilizátorom, požiadavky týkajúce sa ich homogénneho premiešania s prevažujúcim množstvom vodného média. Medzi výhodné rozpúšťadlá patrí 2-butoxyetanol, ester butyl-2-hydroxyoctovej kyseliny a propylénglykolmonometyléter.

Výhodné vodou rozpustné kompozície použiteľné na konzervovanie dreva zahrnujú metkonazol (I), ďalšie fungicídny triazol (II), zlúčeninu medi, vhodné rozpúšťadlá a/alebo zlúčeniny zvyšujúce rozpustnosť a prípadne ďalšie adjuvans. Medzi vhodné rozpúšťadlá patria napríklad alkoholy (etanol, izopropanol), glykoly (etylén a propylénglykol), glykolétery (etylénglykolmonometyl a monoetyléter), dimetylformamid, n-metylpyrolidón, ktoré poskytujú homogénne koncentráty. Ako solubilizátory sa dajú použiť karboxylové kyseliny alebo amíny a im zodpovedajúce soľné formy alkalických kovov alebo medi, pričom úlohou týchto solubilizátorov je udržať množstvo organického rozpúšťadla použitého v homogénnych koncentrátoch na minime. Príkladom takýchto kyselín sú kyseliny propiónová, hexánová, heptánová, 2-etylhexánová, izooktánová, sebaková, cyklohexánová, benzoová, 3-hydroxybenzoová a 4-hydroxybenzoová. Na ďalšie zlepšenie priemyselnej použiteľnosti týchto vodou rozpustných homogénnych kompozícií obsahujúcich karboxylovú kyselinu a solubilizátor môžu byť výhodne použité polyetylénimíny (PEI, Polymin) odvodené od etylénimínu (aziridínu) a majúce všeobecný vzorec $(C_2H_5N)_n$. Stupeň polymerizácie „n“ by mal byť väčší ako 10, výhodne by sa mal pohybovať približne v rozmedzí od 50 do 1000 a najvýhodnejšie by sa mal rovnať 150. Osobitne prínosné môže byť použitie alkanolamínov, predovšetkým monoetanolamínu, ale takisto di- a trietanolamínu ako komplexotvorného činidla pre použitú medenú zlúčeninu. Zvyčajne môžu byť použité približne štyri molárne ekvivalenty alkanolamínu na mol medi. Ďalšími použiteľnými aditívami môžu byť napríklad deriváty bóru, napríklad kyselina boritá, jej soli a estery a fluoridy, napríklad fluorid draselný.

Vodou rozpustné homogénne koncentráty výhodne obsahujú:

- 2,5 až 45 hmotn. %, výhodne 10 až 20 hm. % zlúčeniny medi,
- 5 až 50 hmotn. %, výhodne 20 až 40 hm. % alkanolamínu,
- 0,25 až 15 hmotn. %, výhodne 1 až 10 hm. % triazolov (I + II),
- 0,5 až 30 hmotn. %, výhodne 5 až 15 hm. % povrchovo aktívneho činidla (povrchovo aktívnych činidiel),
- 0 až 40 hmotn. % ďalšej fungicídnej zlúčeniny (fungicídnych zlúčenín),

0 až 40 hmotn. % organického rozpúšťadla (organických rozpúšťadiel),

0 až 40 hmotn. % karboxylovej kyseliny (karboxylových kyselín) a

0 až 40 hmotn. % polymínu.

Uvedené vodou rozpustné tekutiny konzervujúce drevo majú tú výhodu, že zmiešanie týchto tekutín s prevažne vodným médiom vytvorí väčšinou okamžité homogénne alebo kvázihomogénne roztoky. Tieto roztoky majú extrémne vysokú fyzikálnu stabilitu nie len pri izbovej teplote, t. j. teplotách medzi 15 °C a 35 °C, ale takisto pri nižších teplotách. Takže fyzikálna stabilita uvedených roztokov sa neporuší ani po niekoľkých silných premrznutiach. Uvedené roztoky takisto spájajú výhody spočívajúce v dobrom namáčaní dreveného povrchu a vysokú úroveň prenikania drevom, čo má za následok vysoké zachytenie roztoku a účinných zložiek drevom a v dôsledku toho získanie požadovanej konzervácie ošetrovaného dreva. Okrem toho, vzhľadom na rovnomerné zachytenie vodného roztoku tekutín konzervujúcich drevo sú výsledné vodné roztoky predovšetkým použiteľné pri ošetrovacích technikách, ktoré vyžadujú možnosť kontinuálneho priebehu, napríklad pri impregnácii alebo pri namáčaní.

Okrem toho roztoky tvorené tekutinami konzervujúcimi drevo v sebe spájajú uvedené výhody s výhodami charakteristickými pre prevažne vodné médiom, ako je napríklad relatívne vysoká teplota vznietenia, znížená toxicita, neďráždivosť, takže tieto roztoky majú okrem iného priaznivý vplyv na životné prostredie a zdravie a bezpečnosť osôb realizujúcich ich aplikáciu.

Z roztokov konzervujúcich drevo, ktoré majú prísť do styku s drevom, majú uvedené roztoky buď opísané zloženie, alebo sú z nich pripravené nariadením vhodným rozpúšťadlom, pričom koncentrácia metkonazolu sa môže pohybovať medzi 100 až 10 000 ppm, výhodne medzi 200 až 5000 ppm a výhodnejšie medzi 500 až 1000 ppm a koncentrácia zlúčeniny so všeobecným vzorcom (II) sa môže pohybovať medzi 100 a 15 000 ppm, výhodne medzi 300 až 7500 ppm a výhodnejšie medzi 750 a 1500 ppm.

V uvedených roztokoch konzervujúcich drevo bude pomer medzi účinnými zložkami (I) a (II) (metkonazolom a fungicídnym triazolom) taká, aby sa pri použití oboch účinných látok dosiahol synergický fungicídný účinok. Zvyčajne sa bude hmotnostný pomer medzi (I) a (II) pohybovať v rozmedzí od 20 : 1 do 1 : 20, výhodne od 10 : 1 do 1 : 10 a výhodnejšie približne od 5 : 1 do 1 : 5. Ak je fungicídnym triazolom (II) propikonazol, potom sa bude hmotnostný pomer medzi (I) a (II) výhodne pohybovať v rozmedzí od 2 : 1 do 1 : 4, výhodnejšie od 1 : 1 do 1 : 3 a najvýhodnejšie sa bude približne rovnáť 1 : 1. Okrem oboch uvedených účinných zložiek so všeobecným vzorcom (I) a (II) môžu kompozície podľa vynálezu ďalej obsahovať ďalšie účinné zložky, napríklad mikrobiocidy, predovšetkým insekticidy a takisto baktericidy, akaricidy, nematicidy, herbicidy, regulátory rastlinného vzrastu, hnojivá alebo ďalšie fungicidy. Antimikrobiálne činidlá, ktoré sa dajú použiť v kombinácii s účinnými látkami a ktoré sa dajú brať do úvahy sú produkty týchto tried: fenolové deriváty, ako napríklad 3,5-dichlórfenol, 2,5-dichlórfenol, 3,5-dibrómfenol, 2,5-dibrómfenol, 2,5-(resp. 3,5)-dichlór-4-brómfenol, 3,4,5-trichlórfenol, tribrómfenol, tetrachlórfenol, 3-metyl-4-chlórfenol; chlórované hydroxydifenylylétery, ako napríklad 2-hydroxy-3,2',4'-trichlórdifenylyléter; fenylylfenol (o-, m-, p-), 4-chlór-2-fenylylfenol, 4-chlór-2-benzylfenol, dichlorofén, hexachlorofén; aldehydy, ako napríklad formaldehyd, glutaraldehyd, salicylaldehyd; alkoholy, ako napríklad fenoxietanol; antimikrobiálne účinné karboxylové kyseliny a ich

deriváty; organokovové zlúčeniny, ako napríklad tributylcínové zlúčeniny; jódové zlúčeniny, ako napríklad jodofory, jodoniumzlúčeniny, dijódmetyl-p-tolylsulfón, 3-jód-2-propylnylalkohol, 4-chlórfenyl-3-jódpropargylformal, 2,3,3-trijódalylalkohol, 3-bróm-2,3-dijód-2-propenylalkohol, 3-jód-2-propyl-n-butylkarbamát, 3-jód-2-propinylfenylkarbamát; mono-, di- a polyamíny, napríklad dodecylamin alebo 1,10-di(n-heptyl)-1,10-diaminodekán; sulfóniové a fosfóniové zlúčeniny; merkaptózlučeniny, rovnako ako ich soli alkalických kovov, kovov alkalických zemín a ťažkých kovov, ako napríklad 2-merkaptopyridín-N-oxid a jeho sodná, železnatá, mangánatá a zinočnatá soľ, 3-merkaptopyridazín-2-oxid, 2-merkaptochinoxalín-1-oxid, 2-merkaptochinoxalín-di-H-oxid, rovnako ako aj symetrické disulfidy uvedených merkaptózlučenín; močoviny, ako napríklad tribrómm- alebo trichlórkabanilid, dichlórtetrafluórmetylidifenylylmočovina; tribrómsalicylanilid; 2-bróm-2-nitro-1,3-dihydroxypropán (bronopol); dichlórbenzoxazolón; chlórhexidín; sulfénamidy, napríklad dichlórfluanid, tolylfluanid, fopet, fluórfolpet; benzimidazoly, napríklad karbendazim, benomyl, fuberidazol; tiokyanáty, ako napríklad tiokyanátometyltiobenzotiazol, metylénbistiokyanát; kvarterné amóniové zlúčeniny, napríklad benzyl dimetyltetradecylamóniumchlorid, benzyl dimetyldodecylamóniumchlorid, didecyl dimetylamóniumchlorid; morfolínové deriváty, napríklad tridemorf, fenpropimorf; azoly, ako napríklad tri-dimefon, triadimenok, bitertanol, prochloraz; 2-(1-chlórcyklopropyl)-1-(2-chlórfenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol; izotiazolinóny, napríklad N-metylizotiazolín-3-ón, 5-chlór-N-metylizotiazolín-3-ón, 4,5-dichlór-N-oktylizotiazolín-3-ón, N-oktylizotiazolín-3-ón; benzotiazolinón, cyklopenténizotiazolinón; tetrachlór-4-metylsulfonylpyridín; kovové soli, napríklad naftenát, oktoát, 2-etylhexanoát, oleát, fosfát, benzoát cínu, medi, zinku; oxidy, napríklad oxid tributylcínu, Cu₂O, CuO, ZnO; dialkylditiokarbamát, napríklad Na- a Zn- soli dialkylditiokarbamátov; tetrametyltiuramdisulfid; nitrily, napríklad 2,4,5,6-tetrachlórizofoalodinitril; benzotiazol, napríklad 2-merkaptobenzotiazol; chinolíny, napríklad 8-hydroxychinolín a jeho Cu-soli; zlúčeniny bóru, napríklad kyselina boritá, estery kyseliny boritej, borax; formaldehyd a formaldehyd uvoľňujúce zlúčeniny, napríklad benzylalkohol mono(poly)hemiformal, oxazolidín, hexahydro-S-triazín, N-metylolchlóracetamid, paraformaldehyd; tris-N-(cyklohexyldiazéniumdioxy)-aluminium, N-(cyklohexyldiazéniumdioxy)-tributylcín, bis-N-(cyklohexyldiazéniumdioxy)kuprum.

Ako insekticídne činidlá, ktoré sa dajú použiť v kombinácii podľa vynálezu prichádzajú úvahy produkty týchto tried: insekticidy majúce prirodzený pôvod, napríklad nikotín, rotenon, pyretrum a pod.; chlórované uhľovodíky, napríklad lindan, chlórđan, endosulfán a pod.; organické zlúčeniny fosforu, napríklad azínfos-etyl, azínfos-metyl, 1-(4-chlórfenyl)-4(O-etyl-S-propyl)fosforyloxyprazol, chlórpyrifos, koumafos, demeton, demeton-S-metyl, diazinón, dichlórvos, dimetoát, etoprofos, etrimfos, fenitrofién, fentión, heptenofos, paratión, paratiónmetyl, fosalon, foxím, parimifos-etyl, pirimifos-metyl, profenofos, protiofos, sulfofos, triazofos, trichlórfon; karbamáty, napríklad aldi-karb, bendiokarb, karbaryl, karbofurán, karbosulfán, kloetokarb, 2-(1-metylpropyl)fenylmetylkarbamát, butokarbo-xím, butoxykarboxím, fenoxycarb, izokarb, metomyl, metiokarb, oxamyl, piritnikarb, promekarb, propoxur a tiotiokarb; biologické insekticidy, napríklad produkty pochádzajúce od *Bacilla thuringiensis*; syntetické pyretróidy, napríklad aletrín, alfametrín, bifentrín, cykloprotrín, cyflutrín, cyhalotrín, cypermetrín, dekametrín, delatametrín, fenpropantrín, fenflutrín, fenvalerát, flucytrínát, flumetrín, fluva-

linát, halotrín, permetrín, resmetrín a tralometrín, alfa-kyano-3-fenyl-2-metylbenzyl-2'2dimetyl-3-(2-chlór-2-nitrofluórmetylvinyl)cyklopropánkarboxylát; organokremičité zlúčeniny, ako napríklad dimetylfenylsilylmetyl-3-fenoxybenzylétery, napríklad dimetyl(4-etoxyfenyl)silylmetyl-3-fenoxybenzyléter; alebo dimetylfenylsilylmetyl-2-fenoxy-6-pyridylmetylétery, napríklad dimetyl(9-etoxyfenyl)silylmetyl-2-fenoxy-6-pyridylmetyléter alebo [(fenyl-3-(3-fenoxyfenyl)propyl)(dimetyl)silány, napríklad (4-etoxyfenyl)[3-(4-fluór-3-fenoxyfenyl)propyl]dimetylsilán, silafluofen; nitroimíny a nitrometylény, napríklad 1-(6-chlór-3-pyridinylmetyl)-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin(imidakloprid); benzoylmočoviny, napríklad lufenuron, hexaflumuron a flufenoxuron.

Osobitne zaujímavé účinné zložky na kombináciu s metkonazolovými a triazolovými synergickými zmesami podľa vynálezu sú: dichlórfluanid, tolylfluanid, benzyldimetyldodecyl-amóniumchlorid, didcyldimetylamóniumchlorid, 3-bróm-2,3-dijód-2-propenylalkohol, 3-jód-2-propinyl-n-butylkarbamát, o-fenylfenol, m-fenylfenol, p-fenylfenol, 3-metyl-4-chlór-fenoltio-kyanato-metyltiotiobenzotiazol, N-metylizotiazolin-3-ón, 5-chlór-N-metylizotiazolin-3-ón, 4,5-dichlór-N-oktylizotiazolin-3-ón, N-oktylizotiazolin-3-ón, benzylalkoholmono(poly)hemiformal, N-metylochlóracetamid, foxím, cyflutrín, permetrín, cypermetrín, deltametrín, imidakloprid, silafluofen, lufenuron, bifentrín, fenoxycarb, hexaflumuron a flufenoxuron.

Hmyz, ktorý úspešne ničí materiály (predovšetkým drevo) je:

Chrobáky:

Anobium punctatum,
Apathe monachus,
Bostrychus capucinus,
Chlorophores pilosus,
Dendrobium pertinex,
Dinoderus minutus,
Lyctus africanus,
Lyctus brunneus,
Lyctus linearis,
Lyptus planicollis,
Lyctus pubescens,
Minthea rugicollis,
Priobium carpini,
Ptilinus pecticornis,
Ernobius mollis,
Heterobostrychus brunneus,
Hylotrupes bajulus,
Xestobium rufovillosum,
Xyleborus spp.,
Sinoxylon spp.,
Trogoxylon aeguale,
Tryptodendron sp.,
Coprotermes formosanus,
Cryptotermes brevis,
Heterotermes indicola.

Blanokridly:

Sirex juvengus,
Urocerus augur,
Urocerus gigas,
Urocerus gigas taignus,
Kaloterms flavicollis,
Mastotermes darwiniensis,
Reticulitermes flavipes,

Reticulitermes lucifugus,
Reticulitermes santonensis,
Zootermopsis nevadensis.

Všekažky (*Termites*)

Synergické zmesi alebo kompozície použiteľné priamo sa dajú získať zo samostatných kompozícií obsahujúcich účinné zložky alebo zo samotných technicky účinných prísad, zmiešaním a/alebo nariadením vodným alebo organickým médiom a/alebo prípadne pridaním ďalších adjuvans, napríklad opísaných adjuvans. Osobitný záujem môže vzbudiť u niektorých užívateľov príprava formulácií pripravených na objednávku z obidvoch účinných zložiek v nemodifikovanej, technickej forme, ktorá umožní maximálnu flexibilitu pri aplikácii synergických zmesí metkonazolu a fungicídneho triazolu podľa vynálezu.

Vynález sa takisto týka spôsobu ničenia húb, zahrnujúceho ošetrovanie rastlín alebo miest ich výskytu, alebo ošetrovanie rastlinných produktov, napríklad dreva alebo papieroviny pri výrobe papiera, alebo ošetrovanie biologicky degradujúceho materiálu súčasne, samostatne alebo postupne účinným množstvom synergickej fungicídnej kompozície, ktorá bola opísaná.

Vynález sa takisto zameriava na spôsob konzervácie dreva, drevených produktov a biologicky degradujúcich materiálov proti hubám. Tento spôsob zahŕňa aplikáciu synergickej zmesi alebo kompozície, ako bola opísaná, na drevo, drevené produkty alebo biologicky degradujúce materiály, alebo jej zabudovanie do vymenovaných materiálov.

Metkonazol (I) a fungicídny triazol (II) sa dá aplikovať na rastliny alebo na miesta ich výskytu, alebo rastlinné produkty, napríklad drevo alebo biologicky degradujúce materiály, napríklad textilie, súčasne alebo postupne počas určitého časového intervalu zvoleného tak, aby mohli obidve účinné zložky pôsobiť synergicky ako antifungálne činidlá, napríklad počas 24 hodín. Pri takýchto aplikáciách sa účinné zložky používajú prípadne spoločne s ďalšími v tomto odbore na prípravu formulácií používanými adjuvans, napríklad nosičmi, povrchovo aktívnymi činidlami alebo ďalšími užitočnými aditívami. Vynález sa teda týka takisto produktov obsahujúcich metkonazol (I), jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes a fungicídny triazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes, ako kombináciu na súčasné, samostatné alebo postupné použitie pri fungicídnych aplikáciách. Tieto produkty môžu byť tvorené obalmi obsahujúcimi zásobníky s obidvoma účinnými zložkami, výhodne vo formulovanej forme. Tieto formulované formy majú zvyčajne zloženie, ktoré bolo opísané pre formulácie obsahujúce obidve účinné zložky.

Cieľom nasledujúcich príkladov je ilustrovať rozsah vynálezu vo všetkých aspektoch. Ak nie je stanovené niečo iné, dajú sa všetky diely považovať za diely hmotnostné.

Príklady uskutočnenia vynálezu

(všetky percentá znamenajú hmotnostné percentá)

A) Príklady kompozícií (ochrana rastlín)

Príklad 1: Namáčateľné prášky

	a)	b)	c)
metkonazol	10%	25%	0,25%
fungicídny triazol (azakonazol)	10%	25%	0,25%
nátriumlignosulfonát	5%	5%	5%
nátriumlaurylsulfonát	3%	-	-
nátriumdiizobutylnaftalénsulfonát	-	6%	6%
oktylfenolpolyetylénglykoléter (7-8 molov etylénoxidu)	-	2%	2%
vysoko dispergovaná kyselina kremičitá	5%	27%	27%
kaolín	67%	10%	-
chlorid sodný	-	-	59,5%

Účinné zložky sa úplne premiešali s adjuvans a zmes sa mlela vo vhodnom mlyne, čím sa získali namáčateľné prášky, ktoré sa dajú riediť vodou a získať tak suspenzie s požadovanou koncentráciou.

Príklad 2: Emulgovateľné koncentráty

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	5%	0,5%	7%	9%
fungicídny triazol (bromkonazol)	5%	0,5%	3%	1%
oktylfenolpolyetylénglykoléter (4-5 molov etylénoxidu)	3%	3%	3%	3%
kalciumdodecylbenzénsulfonát	3%	3%	3%	3%
ricínový olejpolyglykoléter (36 molov etylénoxidu)	4%	4%	4%	4%
cyklohexanón	30%	10%	30%	30%
dimetylbenzénová zmes	50%	79%	50%	50%
	e)	f)	g)	h)
metkonazol	5%	2,5%	4%	9%
fungicídny triazol (bromkonazol)	5%	2,5%	1%	1%
kalciumdodecylbenzénsulfonát	5%	8%	8%	5%
ricínový olejpolyglykoléter (36 molov etylénoxidu)	5%	-	-	5%
tributylfenolpolyetylénglykoléter (30 molov etylénoxidu)	-	12%	12%	-
cyklohexanón	-	15%	15%	-
dimetylbenzénová zmes	80%	60%	60%	80%

Z týchto koncentrátov sa nariadením vodou dá získať emulzia s ľubovoľnou koncentráciou.

Príklad 3: Poprašky

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	0,05%	0,5%	0,075%	0,095%
fungicídny triazol (cyprokonazol)	0,05%	0,5%	0,025%	0,005%
masťenec	99,9%	-	99,9%	99,9%
kaolín	-	99%	-	-

Použiteľné poprašky sa získali zmiešaním účinných zložiek s nosičmi rozomletím zmesi vo vhodnom mlyne.

Príklad 4: Vytlačované granuly

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	5%	0,5%	9,5%	0,9%
fungicídny triazol (difenokonazol)	5%	0,5%	0,5%	0,1%
nátriumlignosulfát	2%	2%	2%	2%
karboxymetylcelulóza	1%	1%	1%	1%
kaolín	87%	96%	87%	96%

Účinné zložky sa zmiešali a rozomleli s adjuvans a zmes sa potom navlhčila vodou. Takto zvlhčená zmes sa vytlačala a sušila v prúde vzduchu.

	e)	f)	g)	h)
metkonazol	2,5%	5%	4,5%	8%
fungicídny triazol (epoxikonazol)	2,5%	5%	0,5%	2%
kaolín	94%	-	94%	-
vysoko dispergovaná kyselina	-	-	-	-
kremičitá	1%	-	1%	-
atapulgít	-	90%	-	90%

Účinné zložky sa rozpustili v dichlórmetáne, roztok sa nastriekal na nosič a rozpúšťadlo sa potom odparilo vo vákuu.

Príklad 5: Potiahnuté granuly

	a)	b)	c)
metkonazol	1,5%	4%	9%
fungicídny triazol (trikonazol)	1,5%	1%	1%
polyetylénglykol (mol. hm. 200)	2%	2%	2%
kaolín	95%	93%	88%

Účinné zložky sa rovnomerne aplikovali v mixéri na kaolín navlhčený polyetylénglykolom. Týmto spôsobom sa získali neprašné potiahovou vrstvou vybavené granuly.

Príklad 6: Suspenzné koncentráty

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	20%	2,5%	40%	30%
fungicídny triazol (hexakonazol)	20%	2,5%	8%	1,5%
etylénglykol	10%	10%	10%	10%
nonylfenolpolyetylénglykoléter (15 molov etylénoxidu)	6%	1%	5%	7,5%
nátriumlignosulfát	10%	5%	9%	11%
karboxymetylcelulóza	1%	1%	1%	1%
37% vodný roztok formaldehydu	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
silikónový olej vo forme 75 % vodnej emulzie	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
voda	32%	77%	26%	38%

Účinné zložky sa dokonale premiešali s adjuvans, čím sa získal suspenzný koncentrát, z ktorého sa nariadením vodou dá získať suspenzia s ľubovoľnou požadovanou koncentráciou.

	e)	f)	g)
metkonazol	5%	2,5%	10%
fungicídny triazol (penkonazol)	5%	2,5%	5%
polyetylénglykol (MG 400)	70%	-	-
N-metyl-2-pyrrolidón	20%	-	-
epoxidovaný olej z kokosového orecha	-	1%	1%
ropný destilát (rozmedzie teploty varu 160 až 190 °C)	-	94%	84%

Tieto roztoky boli vhodné na aplikáciu vo forme mik-rokvapôčok.

B) Príklady kompozícií (ochrana dreva)**Príklad 7: vodou riediteľné koncentráty**

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	3%	2%	1%	0,5%
triazol (propikonazol)	1%	2%	3%	3,5%
Cu(OH) ₂ ·CuCO ₃	14%	14%	14%	14%
monoetanolamin	33,5%	33,5%	33,5%	27%
voda	19%	10,5%	10,5%	10,5%
nonylfenolpolyetylénglykoléter (10 molov etylénoxidu)	10%	10%	10%	10%
propylénglykol	6%	6%	6%	6%
kyselina boritá	7,5%	-	-	-
kyselina propiónová	6%	-	-	-
kyselina benzoová	-	22%	22%	21%
polymín (n=150)	-	-	-	7,5%

C) Biologické príklady

Príklad 8

Synergická účinnosť zmesí alebo kompozícií (I) a (II) podľa vynálezu sa dá demonštrovať na porovnaní s účinnosťou zložiek (I) a (II) samotných. Účinnosti účinných látok proti myceliálnemu rastu a sporulácii druhov *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana*, *Poria monticola*, *Coriolus versicolor* a *Lentinus edodus* sa stanovila pomocou testu infikovanej platničky (Poison plate assay). Požadované koncentrácie fungicídov (fngicídov) sa získali nariadením účinných látok (I), (II) alebo kombinácie (I) a (II) rozpustených v 50 % vodnom etanole vypočítaným množstvom sterilnej vody a naliatím uvedených roztokov do Petriho misiek. Asepticky sa pridal a potom trepaním rovnomerne distribuoval agar sladového výťažku (3 %). Každá platnička sa naočkovala mycéliom z okraja aktívne rastúcej kolónie. Po inkubácii pri 22 °C a 70 % relatívnej vlhkosti, ktorá prebiehala dostatočne dlhý čas s cieľom ukončiť rast kontrolných vzoriek, sa zmerali priemery kolónií. Relatívne aktivity sa vypočítali tak, že sa ako 100 % vzal nulový fungálny rast (priemer 0). Z účinnosti účinných zložiek samotných sa vypočítali očakávané účinnosti E pomocou takzvanej Colbyho rovnice (Colby, S. R. Weeds 1967, 15: 20 - 22).

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

v ktorej X a Y vyjadrujú relatívne účinnosti získané pre jednotlivú účinnú zložku. Ak zistená účinnosť prevyšuje vypočítanú účinnosť, dá sa hovoriť o synergickom účinku.

Výsledky testu sú zhrnuté v uvedenej tabuľke 1 a úplne jasne ukazujú, že nameraná účinnosť všeobecne prevyšuje vypočítanú účinnosť. Zhodnú účinnosť bolo možné pozorovať vždy v prípade, kedy jedna z účinných zložiek (I) alebo (II) použitá samostatne úplne inhibovala fungálny rast.

Tabuľka 1: Účinnosť propikonazolu, metkonazolu a ich zmesí proti rôznym bazidiomycétam

Propikonazol conc. (PPm)	Metkonazol conc. (ppm)	Meraná účinnosť (%)	Vypočítaná účinnosť (%)
Gloeophyllum trabeum			
10		90	
5		86	
2,5		80	
	0,25	92	
10	0,25	100	99
5	0,25	100	99
2,5	0,25	100	98
Coniophora puteana			
1,25		46	
	0,5	18	
	0,25	14	
	0,125	0	
1,25	0,5	76	56
1,25	0,25	78	54
1,25	0,125	84	46
Poria monticola			
1,25		72	
	0,25	28	
	0,125	8	
1,25	0,25	86	80
1,25	0,125	84	74

Propikonazol conc. (PPm)	Metkonazol conc. (ppm)	Meraná účinnosť (%)	Vypočítaná účinnosť (%)
Coriolus versicolor			
2,5		80	
1,25		58	
	0,5	16	
	0,25	0	
2,5	0,5	100	83
2,5	0,25	100	80
1,25	0,5	100	65
1,25	0,25	100	58
Lentinus edodus			
5		79	
2,5		53	
1,25		19	
	0,125	66	
5	0,125	100	93
2,5	0,125	100	84
1,25	0,125	100	72

Príklad 9

Skleníkový experiment demonštruje synergický účinok metkonazolu a propikonazolu proti múčnatcu *Erysiphe graminis* na pšenicu a jačmeň.

MATERIÁL A METÓDY

Testované zlúčeniny sa rozomleli pomocou 10 minútového mletia v guľovom mlyne „Pulverisette 5“ (Fritsch GBMH) a potom suspendovali v destilovanej vode obsahujúcej 0,05 % makrogolu ako dispergačné činidlo. Ošetrovanie sa uskutočňovalo týmto spôsobom:

dva týždne staré pšeničné a jačmeňové rastliny rastúce v plastických kvetináčoch s priemerom 8 cm naplnených záhradnou pôdou boli postrekované, dokiaľ sa neaplikovali vhodné dávky testovaných zlúčenín. O štyri hodiny neskôr sa ošetrované rastliny poprášili múčnatkou *Erysiphe graminis* z inifikovaných pšeničných, resp. jačmenných rastlín a umiestili sa do skleníka. Po jednom týždni sa určil vizuálne rozsah a vážnosť infekcie, ktorý sa vyjadril ako % fungálneho útoku a ktorý sa porovnal s neošetrovanými kontrolnými vzorkami (100 % fungálny útok).

Synergia sa stanovila porovnaním pozorovaných hodnôt % fungálneho útoku s očakávanými hodnotami vypočítanými podľa Limpelovej rovnice, často označovanej ako Colbyho rovnica (Richer, 1987; Colby, 1967; Limpel a kol., 1962).

Limpelova rovnica

$$E = \frac{A \cdot B}{100}$$

v ktorej

E = očakávaný % fungálny útok, ak sa dávka a produktu 1 skombinuje s dávkou b produktu 2, pri predpoklade, že kombinovaný účinok oboch produktov je čiste aditívny.

A = % fungálny útok pozorovaný v prípade, že sa aplikuje len dávka a produktu 1 a

B = % fungálny útok pozorovaný v prípade, že sa aplikuje len dávka b produktu 2.

Ak je % fungálny útok pozorovaný pre kombináciu zlúčenín znateľne nižší ako očakávaná hodnota, potom sa dá uznať synergia.

VÝSLEDKY

Výsledky pre *Erysiphe graminis* na pšenici, vyjadrené ako % fungálny útok sa dajú nájsť v uvedenej tabuľke 2. Hodnoty očakávaného fungálneho útoku pre každú kombináciu sú uvedené v zátvorkách.

Tabuľka 2: % *Erysiphe graminis* útok na rastlinách pšenice ošetrovaných rôznymi kombináciami propikonazolu a metkonazolu. Každá hodnota je priemerná hodnota získaná zo šiestich meraní.

		propikonazol			
		1	0,5	0,25	0
metkonazol (ppm)	1	6 (79)	8 (88)	12 (88)	88
	0,5	20 (90)	58 (100)	100 (100)	100
	0,25	27 (90)	80 (100)	100 (100)	100
	0	90	100	100	100

Ako je zrejmé z tabuľky 2, k synergii dochádza pri týchto pomeroch propikonazol : metkonazol: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 2 : 1 a 4 : 1.

Výsledky pre *Erysiphe graminis* na jačmeni, vyjadrené ako % fungálny útok sa dajú nájsť v uvedenej tabuľke 3. Hodnoty očakávaného fungálneho útoku pre každú kombináciu sú opäť uvedené v zátvorkách.

Tabuľka 3: % *Erysiphe graminis* útok na rastlinách jačmeňa ošetrovaných rôznymi kombináciami propikonazolu a metkonazolu.

Každá hodnota je priemerná hodnota získaná zo šiestich meraní.

		propikonazol (ppm)			
		8	4	2	0
metkonazol (ppm)	2	7 (30)	38 (100)	100 (100)	100
	1	100 (100)	100 (100)	100 (100)	100
	0,5	100 (100)	100 (100)	100 (100)	100
	0	30	100	100	100

Ako je zrejmé z tabuľky 3, k synergii dochádza pri týchto pomeroch propikonazol : metkonazol: 2 : 1 a 4 : 1.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY:

- Colby, S. R. (1967) Weeds 15: 20 - 22
 Limpel, L. E. a kol. (1962) proc. N. E. Weed Control Conf. 16: 48 - 53
 Richer, D. L. (1987) pestic. Sci. 19: 309 - 315

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozícia, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje (I) metkonazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes a (II) aspoň jeden ďalší fungicídny triazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes v množstvách produkujúcich vzájomne synergický fungicídny účinok a nosič.

2. Kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že sa fungicídny triazol (II) zvolí zo skupiny zahrnujúcej azokonazol, brómkonazol, ciprokonazol, difenokonazol, epoxikonazol, fenbukonazol, hexakonazol, penkonazol, propikonazol, tebukonazol a trikonazol.

3. Kompozícia podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že sa hmotnostný pomer medzi obidvoma

účinnými zložkami I : II pohybuje v rozmedzí od 50 : 1 do 1 : 50.

4. Kompozícia podľa nároku 1 použiteľná na ochranu rastlín, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ďalej zahrnuje kationové povrchovo aktívne činidlo.

5. Kompozícia podľa nároku 1 použiteľná na ochranu materiálu, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ďalej obsahuje zlúčeninu medi.

6. Kompozícia podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ďalej obsahuje neiónové povrchovo aktívne činidlo.

7. Produkt, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje (I) metkonazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes a (II) aspoň jeden ďalší fungicídny triazol, jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes ako kombináciu na súčasné, samostatné alebo postupné použitie pri fungicídnych aplikáciách.

8. Spôsob prípravy synergetickej kompozície podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov 1 až 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa účinné zložky dokonale premiešajú s nosičom.

9. Spôsob likvidácie húb, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahrnuje ošetrovanie rastlín alebo miest ich výskytu; alebo ošetrovanie dreva; alebo ošetrovanie papieroviny na výrobu papiera; alebo ošetrovanie biologicky degradujúcich materiálov súčasne, samostatne alebo postupne účinným množstvom synergetickej fungicídnej kompozície podľa niektorého z nárokov 1 až 6.

10. Spôsob konzervácie dreva, drevených produktov a biologicky degradujúcich materiálov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahrnuje ošetrovanie dreva, drevených produktov a biologicky degradujúcich materiálov účinným množstvom synergetickej fungicídnej kompozície podľa niektorého z nárokov 1 až 6.

Koniec dokumentu