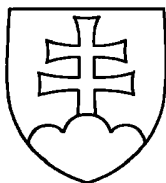


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1917-90

- (22) Dátum podania: 18.04.90
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 8908794.4
(32) Dátum priority: 19.04.89
(33) Krajina priority: GB
(40) Dátum zverejnenia: 02.12.98
(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

A 01N 43/653

(71) Prihlasovateľ: Janssen Pharmaceutica N.V., Beerse, BE;

(72) Pôvodca vynálezu: Valcke Alex Raymond Albert, Wechelderzande, BE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Fungicídne kompozície, spôsob potlačovania plesní a spôsob ochrany dreva a iných biodegradovateľných materiálov**

(57) Anotácia:

Fungicídne kompozície, ktoré obsahujú tebuconazol alebo jeho soľ, propiconazol alebo jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizoménu zmes a nosič v množstve, ktoré vyvoláva synergický fungicídny účinok. Spôsob potlačovania plesní, pri ktorom sa na rastliny alebo ich stanovište, na drevo, drevovinu pre papierenský priemysel alebo na biodegradovateľné materiály pôsobí súčasne, oddelene alebo postupne účinným množstvom týchto synergických fungicídnych kompozícií.

Fungicídne kompozície, spôsob potlačovania plesní a spôsob ochrany dreva a iných biodegradovateľných materiálov

Oblasť techniky

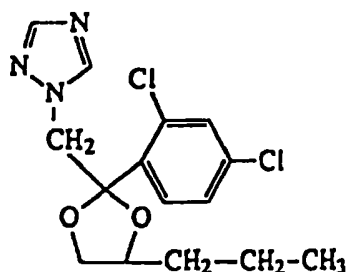
Vynález sa týka fungicídnej kompozície, spôsobu potlačovania plesní a spôsobu ochrany dreva, drevených produktov a biodegradovateľných materiálov pomocou hore uvedenej fungicídnej kompozície.

Doterajší stav techniky

Sú známe rôzne triedy antimikrobiálnych a najmä antifungálnych zlúčenín. Z týchto tried sú osobitne zaujímavé deriváty imidazolu a deriváty triazolu. Niekoľko zlúčenín, spadajúcich do týchto tried, sa v súčasnosti v širokom rozsahu používa ako antimikrobiálnych a najmä antifungálnych činidiel.

Ďalej sú tiež známe kombinácie fungicídnych činidiel, obsahujúce dve alebo viaceré také fungicídne účinné zlúčeniny (pozri napríklad EP-A-0 237 764).

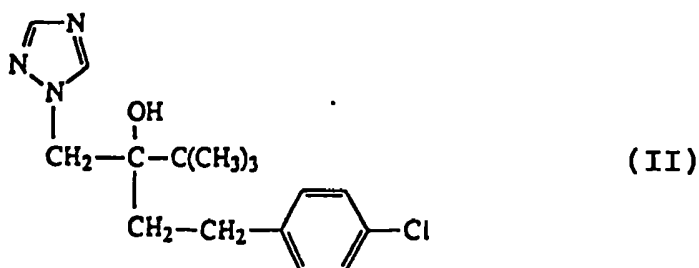
Propiconazol je generický názov pre 1-[[2-(2,4-dichlórfenyl)-4-propyl-1,3-dioxolán-2-yl]metyl]-1H-1,2,4-triazol vzorca I



(I)

Táto zlúčenina, jej syntéza a jej antifungálne vlastnosti sú opísané v US 4 079 062.

Tebuconazol je generický názov pre alfa-[2-(4-chlórphenyl)etyl]-alfa-(1,1-dimetyletyl)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol vzorca II



Táto zlúčenina, jej syntéza a jej antifungálne vlastnosti sú opísané v EP-A-0 040 345 a EP-A-0 052 424.

Teraz sa v súvislosti s vynálezom zistilo, že kombinácia posledne uvedených dvoch zlúčenín vykazuje synergický fungicídny účinok.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je fungicídna kompozícia, ktorej podstata spočíva v tom, že obsahuje tebuconazol alebo jeho soľ, propiconazol alebo jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes a nosič v množstve, ktoré vyvoláva synergický fungicídny účinok.

Predmetom vynálezu je ďalej tiež spôsob potlačovania plesní, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na rastliny alebo ich stanovište, na drevo, drevovinu pre papierenský priemysel alebo na biodegradovateľné materiály pôsobí súčasne,

oddelene alebo postupne účinným množstvom hore uvedenej synergetickej fungicídnej kompozície.

Konečne je predmetom vynálezu ďalej tiež spôsob ochrany dreva, drevných produktov a biodegradovateľných materiálov, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na drevo, drevné produkty alebo biodegradovateľné materiály pôsobí účinným množstvom hore uvedenej synergetickej fungicídnej kompozície.

Účinné zložky, používané v kompozíciách alebo kombinovaných produktoch podľa vynálezu, môžu byť prítomné vo forme stereochemických zmesí alebo čistých stereoizomérov. Konkrétne propiconazol sa môže vyskytovať ako 2,4-cis- alebo 2,4-trans-izomér. Z týchto izomérov sa venuje prednosť 2,4-cis-izoméru alebo stereochemickej zmesi, obsahujúcej prevažne, tzn. nad 50 % 2,4-cis-izoméru.

Prvá i druhá účinná zložka môže byť prítomná vo forme bázy alebo soli. Soli sa získavajú reakciou bázy s príslušnou kyselinou. Medzi tieto kyseliny patria napríklad anorganické kyseliny, ako sú halogenovodíkové kyseliny, tzn. kyselina fluorovodíková, kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková a kyselina jodovodíková, kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina fosforečná apod., alebo organické kyseliny, ako je 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 apod.

Termín "soľ" zahŕňa rovnako kovové komplexy, ktoré môžu bázičné zložky I a II tvoriť. Jedna zo zložiek sa môže

vyskytovať vo forme komplexu a druhá nie, alebo sa môžu vo forme komplexu vyskytovať obidve zložky. Uvedené kovové komplexy sú tvorené komplexom, vytvoreným medzi jednou alebo viacerými molekulami účinnej zložky a jednou alebo viacerými organickými alebo anorganickými kovovými soľami. Ako príklady organických alebo anorganických kovových solí je možné uviesť halogenidy, dusičnany, sírany, fosforečnany, acetáty, trifluóracetáty, trichlóracetáty, propionáty, tartráty, sulfonáty, napríklad metánsulfonáty, 4-metylbenzénsulfonáty, salicyláty, benzoáty apod. kovov druhej hlavnej skupiny periodického systému, napríklad horečnaté alebo vápenaté soli, tretej alebo štvrtej hlavnej skupiny, napríklad hliníku, cínu, olova apod., rovnako ako kovov prvej až ôsmej prechodovej skupiny periodického systému, ako je napríklad chróm, mangán, železo, kobalt, nikel, meď, zinok apod. Výhodné sú kovy, ktoré patria k prechodovým prvkom štvrtej periódy. Kovy môžu byť prítomné v ktorejkoľvek z možných valencií. Komplexy môžu byť mono- alebo polynukleárne a môžu obsahovať jednu alebo viacej častí organickej molekuly ako ligandy.

Termín "soľ" zahŕňa rovnako solváty, ktoré sú propiconazol a tebuconazol schopné tvoriť. Príkladmi takých solvátov sú hydráty, alkoholáty apod.

Synergické zmesi podľa vynálezu sú veľmi vhodné na potlačovanie plesní alebo zabraňovanie ich rastu na rastlinách alebo ich stanovištiach, konkrétne v rastlinných produktoch vrátane dreva, v celulóze pre papierenský priemysel a rovnako aj v biodegradovateľných materiáloch, ako je napríklad textil z prírodných vlákien, napríklad bavlna, ľan, konope, vlna, hodváb apod., textil zo syntetických vlákien, napríklad polyamidových, polyakrylonitrilových alebo polyesterových vlákien, alebo zo zmesí týchto vlákien, povlaky, napríklad olejové nátery, disperzné nátery, laky, lakové

filmy, vápenné nátery, konečné úpravy morením apod., lepidlá a ďalšie materiály, biodegradovateľné plesňami.

Synergické zmesi podľa vynálezu sú účinné proti širokej škále plesní. Ako príklady takých plesní je možné uviesť Ascomycetes (napríklad *Venturia*, *Podospaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Uncinula*, *Aureobasidium*, *Sclerophoma*), Basidiomycetes (napríklad *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Puccinia*, *Coniophora*, *Serpula*, *Poria*, *Uromyces*, *Gloeophyllum*, *Lentinus*, *Coriolus*, *Irpex*), Fungi imperfecti (napríklad *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia*, *Penicilium*, *Geotrichum*).

Synergické zmesi podľa vynálezu majú výhodné liečebné, preventívne a systemické fungicídne vlastnosti pri ochrane rastlín, osobne kultúrnych rastlín. Tieto zmesi môžu byť používané na ochranu rastlín alebo ich častí, napríklad ovocia, kvetov, kvetín, listov, stonkov, koreňov, hlúz rastlín alebo kultúrnych rastlín napadnutých, poškodených alebo zničených mikroorganizmami, čím sú neskoršie rastúce časti rastlín chránené proti takým mikroorganizmom. Ďalej môžu byť používané na dezinfekciu semien (ovocia, hlúz, zrn), na ošetrovanie rastlinných rezov rovnako ako na boj proti fytopatogénnym hubám, ktoré sa vyskytujú v pôde. Zmesi podľa vynálezu sú veľmi zaujímavé z hľadiska dobrej tolerancie rastlín a neexistencie problémov s životným prostredím.

Ako príklady širokej škály kultúrnych rastlín, pre ktoré je možné používať kombinácie účinných látok podľa vynálezu, je možné uviesť napríklad obilniny, ako je pšenica, jačmeň, žito, ovos, ryža, proso apod., repu, napríklad cukrovku a krmnú repu, malvice a kôstkovice, napríklad jablká, hrušky, slivky, broskyne, mandle, čerešne, jahody, maliny a černicu, strukoviny, napríklad fazuľu, šošovicu, hrach, sóju, olejninu, napríklad repku, horčicu, mak, olivy, slnečnicu,

kokosové orechy, ricínový olej, kakaovník, podzemnicu olejnú, tekvicovité, napríklad tekvicu, uhorky, melóny, šalátové uhorky, dyne, vláknité rastliny, napríklad bavlník, ľan, konope, jutu, citrusové plody, napríklad pomaranče, citróny, grapefruity, mandarínky, zeleninu, napríklad špenát, šalát, špargľu, kapustové, ako je kel a okrúhlica, mrkvu, cibuľu, paradajky, zemiaky, pálivé a sladké papriky, vavrínovité rastliny, napríklad avokádo, škoricovník, gáfrovník, alebo rastliny, ako je kukurica, tabak, orechy, kávovník, cukrová trstina, čajovník, vinič, chmeľ, banánovník, kaučukovník, rovnako ako okrasné rastliny, napríklad kvetiny, kríky, opadavé stromy a stále zelené stromy, ako sú ihličnany. Tento výpočet kultúrnych rastlín má iba ilustratívny charakter a neobmedzuje rozsah vynálezu.

Konkrétnym spôsobom aplikácie synergickej kompozície, obsahujúcej účinné zložky I a II, je aplikácia na nadzemné časti rastlín, najmä na ich listy (listová aplikácia). Počet aplikácií a podávané dávky sa volia v súlade s biologickými a klimatickými životnými podmienkami pôvodca. Účinné zložky však môžu byť rovnako aplikované do pôdy a dostávať sa do rastlín koreňovým systémom (systemická aktivita), pokiaľ je stanovište rastlín postrekované kvapalnou kompozíciou alebo pokiaľ sa zlúčeniny dodávajú do pôdy v pevnej formulácii, napríklad vo forme granulátu (pôdna aplikácia). Zlúčeninami I a II môžu byť rovnako poťahované semená, v prípade, že sú semená osiva postupne vlhčené kvapalnými kompozíciami účinných zložiek, alebo keď sú poťahované vopred pripravenou zmesovou kompozíciou.

Synergické zmesi podľa vynálezu sú vhodné rovnako ako prostriedky na ochranu dreva, napríklad proti hubám, ničiacim alebo odfarbujúcim drevo. Pokiaľ ide o drevo, ktoré môže byť chránené synergickými kompozíciami podľa vynálezu, ide napríklad o rezivo, stavebné drevo, železničné podvaly,

telegrafné stípy, ohrady, drevené kryty, prútené pletivo, okenné a dverné rámy, preglejku, trieskové dosky, vrstvené dosky, lepené dosky, truhlárske výrobky, mosty alebo drevené výrobky, ktoré sa obyčajne používajú pri stavbe domov, v stavebníctve a v tesárskom remesle.

U dreva, ktoré je chránené pred škvrnami, odfarbením a rozkladom, je zamýšľaná ochrana napríklad proti plesniveniu, hnitiu, strate úžitkových mechanických vlastností, ako je pevnosť v lomu, odolnosť voči nárazu a pevnosť v šmyku, alebo zhoršenie optických a iných úžitkových vlastností v dôsledku zápachu a tvorby škvŕn a kazov. Tieto javy sú spôsobované početnými mikroorganizmami, ktorých typickými príkladmi sú rod *Aspergillus*, rod *Penicillium*, *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma pityophilla*, rod *Verticillium*, rod *Alternaria*, rod *Rhizopus*, rod *Mucor*, rod *Paecilomyces*, rod *Saccharomyces*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Stachybotrys atra*, *Myrothecium verrucaria*, *Oospora lactis* a ďalšie huby, spôsobujúce škvrny a rozklad dreva. Osobitný dôraz je nutné položiť na dobrú účinnosť proti plesniam, spôsobujúcim plesnivenie a škvrny, ako je *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma pityophilla*, *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, plesniam, spôsobujúcim rozklad a mäkkú hnilobu, ako je *Chaetomium globosum*, *Trychophyton mentagrophytes*, *Coriolus versicolor*, *Coniophora puteana*, *Poria monticola*, *Merulius (Serpula) lacrymans* a *Gloeophyllum trabeum*, a kvasinkám, ako je *Candida albicans* a rod *Saccharomyces*. Medzi ďalšie nebezpečné plesne patrí napríklad *Penicillium glaucum*, *Paecilomyces varitii*, *Cladosporium herbarum*, *Ceratocystis*, *Lentinus lepideus*, *Trametes versicolor* a *Stereum hirsutum*.

Na ochranu pred rozkladom sa drevo ošetruje synergickými kompozíciami podľa vynálezu. Toto ošetrenie sa vyko-

náva niekoľkými rôznymi postupmi, napríklad ošetrením dreva v uzatvorených tlakových alebo vákuových systémoch, v tepelných alebo námokových systémoch apod., alebo rôznymi spôsobmi ošetrenia povrchu, napríklad natieraním, máčaním, postrekom alebo napúšťaním dreva formuláciou, obsahujúcou prostriedky na ochranu dreva propiconazol a tebuconazol.

Synergické kompozície podľa vynálezu môžu byť rovnako výhodne používané v priemysle papieru a celulózy, najmä na ochranu drevoviny pre výrobu papieru pred napadnutím plesňami.

Množstvo každej z účinných zložiek - propiconazolu /I/ a tebuconazolu /II/ - v synergickej kompozícii podľa vynálezu je také, aby sa pri aplikácii dosiahol synergický fungicídny účinok. Konkrétne pri priamom použití kompozícií môže koncentrácia tebuconazolu, počítané ako ekvivalent bázy, robiť 10 až 15000, najmä 50 až 12000 alebo 50 až 6000, výhodne 100 až 3000 ppm, a koncentrácia propiconazolu, počítané ako ekvivalent bázy, môže robiť 10 až 15000, najmä 50 až 10000 alebo 100 až 8000, výhodne 200 až 6000 ppm. V mnohých prípadoch sa tieto kompozície pre priamu aplikáciu získavajú z koncentrátov riedením vodnými alebo organickými médiami, pričom uvedené koncentráty sa rovnako zahŕňajú do výrazu "kompozícia" podľa vynálezu. Obsah účinnej zložky v uvedených kompozíciách robí 0,01 až 95, výhodne 0,1 až 50, výhodnejšie 0,1 až 20 a najmä 0,2 až 15 % hmotnostných. Kompozície podľa vynálezu sa výhodne používajú vo forme roztokov.

Pomer medzi účinnými zložkami vzorca I a II v týchto synergických kompozíciách sa môže pohybovať v relatívne širokých medziach a závisí od zamýšľanej aplikácie, avšak je taký, aby pri oboch účinných zložkách bol dosiahnutý synergický fungicídny účinok. Hmotnostný pomer

účinných zložiek I a II (propiconazol : tebuconazol) tedy môže robiť 50 : 1 až 1 : 50, najmä 20 : 1 až 1 : 20. Výhodne robí tento pomer 10 : 1 až 1 : 10, najmä 5 : 1 až 1 : 5.

Účinné zložky vzorca I a II sa používajú v nemodifikovanej forme alebo spolu s adjuvantmi, bežne používanými v podobných formuláciách. Formulácie, tzn. kompozície, prípravky alebo zmesi, obsahujúce účinné zložky, a pokiaľ je to žiadúce, pevné alebo kvapalné adjuvanty, sa pripravujú známymi postupmi, napríklad homogenizáciou a/alebo mletím účinných zložiek s nastavovačmi, napríklad rozpúšťadlami, pevnými nosičmi, a keď je to žiadúce, povrchovo aktívnymi látkami, na emulgovateľné koncentráty, roztoky určené na priamy postrek alebo na riedenie, zriedené emulzie, namáčavé prášky, rozpustné prášky, prachy, granuláty, a rovnako enkapsuláciou napríklad do polymérnych látok. Pokiaľ ide o povahu kompozície, spôsoby aplikácie, ako je postrekovanie, rozprašovanie, oprašovanie, rozptyľovanie alebo polievanie, natieranie, máčanie, napúšťanie alebo impregnácia, volia sa v súlade so zamýšľaným účelom a prevládajúcimi okolnosťami.

Príslušné nosiče a adjuvanty, používané v kompozíciách podľa vynálezu, môžu byť pevné alebo kvapalné a zodpovedajú vhodným látkam, ktoré sú známe pre prípravu formulácií na ošetrovanie rastlín alebo ich stanovišť, alebo na ošetrovanie rastlinných produktov, najmä dreva, ako sú napríklad prírodné alebo regenerované minerálne látky, rozpúšťadlá, dispergátory, povrchovo aktívne látky, namáčadlá, adhézivá, zahusťovadlá, spojivá, hnojivá, prísady proti zamrznutiu a ďalšie aktívne prísady.

Ako pevné nosiče, napríklad pre prachy a dispergovateľné prášky, sa obyčajne používajú prírodné minerálne plnivá, ako je vápenec, talk, kaolín, montmorilonit alebo atapulgit. Na zlepšenie fyzikálnych vlastností je rovnako

možné pridávať vysoko dispergovanú kyselinu kremičitú alebo vysoko dispergované polymérne absorbenty. Vhodné granulované absorbentové nosiče sú porézneho typu, napríklad pemza, tehlové zlomky, sepiolit alebo bentonit a vhodnými nesorbentovými nosičmi sú materiály, ako vápenec alebo piesok. Okrem toho je možné používať rad pregranulovaných materiálov anorganickej alebo organickej povahy, napríklad najmä dolomit alebo mleté zvyšky rastlín.

Vhodnými rozpúšťadlami sú aromatické uhľovodíky, výhodne frakcie s 8 až 12 uhlíkovými atómami, napríklad zmesi dimetylbenzénov alebo substituované naftalény, ftaláty, ako je dibutylftalát alebo dioktylftalát, alifatické alebo alicyklické uhľovodíky, ako je cyklohexán, alebo parafíny, alkoholy a glykoly a ich étery a estery, ako je etanol, etylénglykol, monometyl- alebo monoetyléter etylénglykolu, ketóny, ako je cyklohexanón, silné polárne rozpúšťadlá, ako je N-metyl-2-pyrolidón, dimetylsulfoxid alebo dimetylformamid, rovnako ako rastlinné oleje alebo epoxidované rastlinné oleje, ako je epoxidovaný kokosový olej alebo sójový olej, alebo voda.

Vhodné povrchovo aktívne látky, používané v kompozíciách podľa vynálezu, sú neionogénne, kationové a/alebo aniónové povrchovo aktívne látky s dobrými emulgačnými, dispergačnými a namáčacími vlastnosťami. Spadajú sem rovnako zmesi povrchovo aktívnych látok.

Vhodnými aniónovými povrchovo aktívnymi látkami môžu byť ako vodorozpustné mydlá, tak vodorozpustné syntetické povrchovo aktívne látky.

Medzi vhodné mydlá patria napríklad soli alkalickej kovov, soli kovov alkalických zemín alebo nesubstituované alebo substituované amónne soli vyšších masných ky-

selín ($C_{10}-C_{22}$), napríklad sodné alebo draselné soli kyseliny olejovej alebo stearovej alebo prírodných zmesí mastných kyselín, ktoré môžu byť získané napríklad z kokosového oleja alebo z loja. Okrem toho je možné uviesť metyltaurínové soli mastných kyselín.

Častejšie sa však používajú tzv. syntetické povrchovo aktívne látky, najmä mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfónované deriváty benzimidazolu alebo alkylarylsulfonáty. Mastné sulfonáty alebo sulfáty sú obyčajne vo forme solí s alkalickými kovmi, solí s kovmi alkalických zemín alebo nesubstituovaných alebo substituovaných amónnych solí a obsahujú alkylový zvyšok s 8 až 22 uhlíkovými atómami, ktorý ďalej obsahuje alkylové zvyšky, odvodené od acylových zvyškov, napríklad sodná alebo vápenatá soľ lignosulfónovej kyseliny, dodecylsulfátu alebo zmesi mastných alkoholsulfátov, získaných z prírodných mastných kyselín. Tieto zlúčeniny rovnako zahŕňajú soli esterov kyseliny sírovej a sulfónových kyselín aduktov mastný alkohol/etylénoxid. Sulfónované deriváty benzimidazolu výhodne obsahujú 2 skupiny sulfónovej kyseliny a jeden zvyšok mastnej kyseliny s 8 až 22 uhlíkovými atómami. Príklady alkylaralsulfonátov sú sodné, vápenaté alebo trietanolamínové soli dodecylbenzénsulfónovej kyseliny, dibutylnaftalénsulfónovej kyseliny alebo kondenzačného produktu naftalénsulfónovej kyseliny a formaldehydu. Vhodné sú rovnako zodpovedajúce fosfáty, napríklad soli esteru kyseliny fosforečnej aduktu p-nonylfenolu s 4 až 14 mol etylénoxidu, alebo fosfolipidy.

Neionogénnymi povrchovo aktívnymi látkami sú výhodne polyglykoléter-deriváty alifatických alebo cykloalifatických alkoholov, nasýtených alebo nenasýtených mastných kyselín a alkylfenolov; tieto deriváty obsahujú 3 až 10 glykoléterových skupín a 8 až 20 uhlíkových atómov v (alifa-

tickej) uhľovodíkovej jednotke a 6 až 18 uhľíkových atómov v alkylovej jednotke alkylfenolov.

Ďalšími vhodnými neionogénnymi povrchovo aktívnymi látkami sú vodorozpusťné adukty polyetylénoxidu s polypropylénglykolom, etyléndiamínpolypropylénglykolom, obsahujúce 1 až 10 uhľíkových atómov v alkylovom reťazci; tieto adukty obsahujú 20 až 250 etylénglykoléterových skupín a 10 až 100 propylénglykoléterových skupín. Obyčajne obsahujú tieto zlúčeniny 1 až 5 etylénglykolových jednotiek na propylénglykolovú jednotku.

Príklady neionogénnych povrchovo aktívnych látok sú nonylfenolpolyetoxyetanol, polyglykolétery ricínového oleja, adukty polypropylén/polyetylénoxid, tributylfenoxypolyetoxyetanol, polyetylénglykol a oktylfenoxypolyetoxyetanol. Estery mastných kyselín s polyetylénsorbitánom, ako je polyoxyetylénsorbitantrioleát, sú rovnako vhodnými neionogénnymi povrchovo aktívnymi látkami.

Katiónovými povrchovo aktívnymi látkami sú výhodne kvarterné amónne soli, ktoré ako N-substituent obsahujú aspoň jeden C₈-C₂₂ alkylový zvyšok a ako ďalšie substituenty nesubstituované alebo halogénované nižšie alkylové, benzylové alebo nižšie hydroxyalkylové zvyšky. Soli sú výhodne vo forme halogenidov, metylsulfátov alebo etylsulfátov, napríklad stearyltrimetylamóniumchlorid alebo benzyldi(2-chlóretyl)-etylamóniumbromid.

Povrchovo aktívne látky, používané obyčajne v podobných formuláciách, sú opísané napríklad v nasledujúcich publikáciách: "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981, H. Stache, "Tensid-Taschenbuch", 2. vyd., C. Hanser Verlag, Mníchov

a Viedeň, 1981, M. a J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", zv. I až III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81.

Osobitne výhodnými prísadami, vhodnými na zlepšovanie aplikácie a znižovanie dávok účinných zložiek, sú prírodné (živočíšne alebo rastlinné) alebo syntetické fosfolipidy typu kefalínu alebo lecitínu, ako je napríklad fosfatidyletanolamín fosfatidylserín, fosfatidylglycerín, lyzolecitín alebo kardiolipín. Takéto fosfolipidy je možné získavať z živočíšnych alebo rastlinných buniek, najmä z mozgového, srdcového alebo pečenevého tkaniva, vaječných žĺtkov alebo sójových bobov. Príslušné fosfolipidy potom sú tvorené napríklad fosfatidylcholínovými zmesami. Medzi syntetické fosfolipidy patria napríklad dioktanylfosfatidylcholín a dipalmitoylfosfatidylcholín.

V prípade kvapalných formulácií a najmä vodných alebo alkoholických formulácií, sa odporúča pridávať vhodnú povrchovo aktívnu látku, buď aniónového, katiónového alebo neutrálneho typu. Tieto povrchovo aktívne látky môžu byť najmä katiónového typu a konkrétne sú tvorené kvarternou amónnou soľou alebo zmesou kvartérnych amónnych solí. Tieto kvartérne amónne povrchovo aktívne látky zahŕňajú napríklad amónne soli, obsahujúce štyri uhľovodíkové zvyšky, ktoré môžu byť prípadne substituované halogénom, fenylom, substituovaným fenylom alebo hydroxyskupinou, pričom uvedené uhľovodíkové zvyšky sú najmä alkylové alebo elkenylové zvyšky; môžu byť rovnako odvodené od mastných kyselín alebo alkoholov, napríklad cetyl, lauryl, palmityl, myristyl, oleyl apod., alebo od hydrozylátov kokosového oleja, loja, sójového oleja alebo ich hydrogenovaných foriem apod.

Ako príklady takýchto kvartérnych amónnych solí je možné uviesť typ trimetylalkylamóniumhalogenidu, napríklad trimetyldecylamóniumchlorid, trimetyldodecylamóniumchlorid,

amóniumchlorid trimetylovaného zvyšku lojových mastných kyselín, trimetyloleylamóniumchlorid, alebo dimetylalkylbenzylamónneho typu, napríklad dimetyldecylbenzylamóniumchlorid, dimetyldodecylbenzylamóniumchlorid, dimetylhexadecylbenzylamóniumchlorid (obyčajne označovaný ako "cetalkóniumchlorid"), dimetyloktadecylbenzylamóniumchlorid, benzylamóniumchlorid dimetylovaného kokosového oleja, benzylamóniumchloriddimetylovaného zvyšku lojových mastných kyselín a osobitne zmes dimetyl-C₈₋₁₈alkylbenzylamóniumchloridov, ktorá je všeobecne známa ako "benzalkóniumchlorid", dimetyldialkylamóniumhalogenidy, napríklad dimetyldioktylamóniumchlorid, dimetyldidecylamóniumchlorid, dimetyldidodecylamóniumchlorid, amóniumchlorid dimetylovaného di(kokosového oleja), amóniumchlorid dimetylovaného di(zvyšku lojových mastných kyselín), dimetyloktyldecylamóniumchlorid, dimetyldodecyloktylamóniumchlorid, amóniumchlorid dimetylovaného di(zvyšku hydrogenovaných lojových kyselín).

Uvedené názvy, v ktorých sa vyskytuje "kokosový olej", "loj", "hydrogenované lojové kyseliny", označujú uhľovodíkové zvyšky, odvodené od hydrozylátov kokosového oleja, lojových kyselín alebo hydrogenovaných lojových kyselín. Hmotnostný pomer medzi uvedenými povrchovo aktívnymi kvartérnymi amónnymi soľami a účinnou zložkou (I) sa pohybuje medzi 1 : 1 a 10 : 1. Vynikajúce výsledky sa dosahujú, keď je tento pomer asi 5 : 1.

Okrem hore uvedených účinných zložiek vzorca I a II môžu kompozície podľa vynálezu ďalej obsahovať ďalšie účinné látky, napríklad ďalšie mikrobicídy, najmä fungicídy, a ďalej insekticídy, akaricídy, nematocídy, herbicídy, regulátory rastu rastlín a hnojivá. Ako antimikrobiálne prostriedky, ktoré môžu byť používané v kombinácii s účinnými zložkami, prichádzajú do úvahy produkty nasledujúcich skupín: deriváty fenolu, ako je 3,5-dichlórfenol, 2,5-dichlór-

fenol, 3, 5-dibrómfenol, 2,5-dibrómfenol, 2,5-(resp. 3,5)-dichlór-4-brómfenol, 3,4,5-trichlórfenol, chlórované hydrodifenylétery, ako je napríklad 2-hydroxy-3,2',4'-trichlór-difenyléter, fenylfenol, 4-chlór-2-fenylfenol, 4-chlór-2-benzylfenol, dichlorofén, hexachlorofén, aldehydy, ako je formaldehyd, glutaraldehyd, salicylaldehyd, alkoholy, ako je fenoxyetanol, antimikrobiálne účinné karboxylové kyseliny a ich deriváty, organokovové zlúčeniny, ako sú zlúčeniny tributylcínu, zlúčeniny jódu, ako sú jodofóry, jodoniové zlúčeniny, mono-, di- a polyamíny, ako je dodecylamín alebo 1,10-di(n-heptyl)-1,10-diaminodekán, sulfóniové a fosfóniové zlúčeniny, merkaptozlúčeniny rovnako ako ich soli s alkalickými kovmi, kovmi alkalických zemín a ťažkými kovmi, ako je 2-merkaptopyridín-N-oxid a jeho sodná a zinočnatá soľ, 3-merkaptopyridazín-2-oxid, 2-merkaptochinoxalín-1-oxid, 2-merkaptochinoxalíndi-N-oxid, rovnako ako symetrické disulfidy týchto merkaptozlúčenín, močoviny, ako je tribróm- alebo trichlórkarbanilid, dichlórtrifluórmetyldifenylmočovina, tribrómsalicylanilid, 2-bróm-2-nitro-1,3-dihydroxypropán, dichlórbenzoxazolón, chlórhexidín, deriváty izotia- a benzizotiazolónu.

Ako insekticídne prostriedky, ktoré môžu byť používané v kombinácii s azolmi vzorca I, prichádzajú do úvahy tieto skupiny produktov: insekticídy prírodného pôvodu, napríklad nikotín, rotenón, pesticíd z králika rimbaby apod., chloridinované uhľovodíky, napríklad lindán, chlórdan, endosulfán apod., organické zlúčeniny fosforu, napríklad phoxim, chlórpyrifos, diazinón, paratión, dichlorofos, dimetoát apod., karbamáty, napríklad carbaryl, aldicarb, metiocarb, propoxur apod., biologické insekticídy, napríklad produkty, pochádzajúce z *Bacillus thuringiensis*, syntetické pyretroidy, napríklad permetrin, aletrin, cypermetrin, deltametrin, cyflutrin, halotrin apod.

S ohľadom na svoju rozpustnosť v organických rozpúšťadlách sú účinné zložky veľmi vhodné pre aplikáciu v nevodných prostrediach, čo má význam pri ochrane dreva. Drevo alebo produkty z dreva, ktoré majú byť chránené, môžu byť takými roztokmi ľahko impregnované. Ako organické rozpúšťadlá je možné použiť alifatické a aromatické uhľovodíky, ich chlórované deriváty, amidy kyselín, minerálne oleje, alkoholy, étery, glykolétery, napríklad metylénchlorid, propylénglykol, metoxyetanol, etoxyetanol, N,N-dimetylformamid apod., alebo zmesi takých rozpúšťadiel, ku ktorým je možné pridávať dispergátory (napríklad emulgátory, ako je sírený ricínový olej, sulfáty mastných alkoholov apod.) a/alebo ďalšie aditívá.

Osobitne výhodné formulácie obsahujú vodou riediteľné kvapalné prostriedky na ochranu dreva, obsahujúce príslušné množstvo vhodného rozpúšťadla, vhodný solubilizátor a obidve účinné zložky. Výhodne sa používa 10 až 80 % rozpúšťadla, 20 až 80 % solubilizátoru a 0,01 až 10 % účinných zložiek /I/ a /II/.

Výhodné solubilizátory pre použitie v kvapalných vodou riediteľných prostriedkoch na ochranu dreva sa volia zo skupiny, zahŕňajúcej

- a) adiční produkty 1 až 60 mol etylénoxidu s 1 mol fenolu, ktorý je ďalej substituovaný aspoň jednou C_{1-15} alkylovou skupinou, a
- b) adičné produkty 1 až 60 mol etylénoxidu s 1 mol ricínového oleja.

Najvýhodnejšie solubilizátory sa volia z

- a) adičných produktov 1 až 60 mol etylénoxidu s 1 mol nonylfenolu alebo oktylfenolu, a
- b) adičných produktov 1 až 60 mol etylénoxidu s 1 mol ricínového oleja.

Uvedené vhodné rozpúšťadlo má splňovať tieto požiadavky: dostatočná solubilizácia účinných zložiek a pri zmiešaní so solubilizátorom homogénna miešateľnosť s prevážne vodným prostredím. Medzi výhodné rozpúšťadlá patrí 2-butoxyetanol, butylester kyseliny 2-hydroxyoctovej a monometyléter propylénglykolu.

Uvedené vodou riediteľné kvapalné prostriedky na ochranu dreva majú tú výhodu, že pri zmiešaní týchto kvapalín s prevážne vodným prostredím vznikajú takmer okamžite homogénne alebo kvazihomogénne roztoky. Tieto roztoky majú veľmi vysokú fyzikálnu stabilitu nielen pri teplote okolia, tzn. pri teplote medzi 15 a 35°C, ale aj pri znížených teplotách. Fyzikálna stabilita týchto roztokov neklesá ani po niekoľkých cykloch mrznutia-topenia. Tieto homogénne roztoky okrem toho spájajú výhody dobrého zvlhčenia povrchu dreva a penetrácie do dreva vo vysokom stupni, čo má za následok vysoké zadržanie roztoku a jeho účinných zložiek v dreve a v dôsledku toho požadovanú ochranu ošetrovaného dreva. Navyše v dôsledku jednotnejšieho zadržania vodného roztoku sú kvapalné prostriedky na ochranu dreva a získané vodné roztoky osobitne vhodné pri takých metódach ošetrovania, ktoré vyžadujú možnosť kontinuálneho procesu, ako sú napríklad impregnačné a máčacie techniky.

Roztoky, získané z kvapalných prostriedkov na ochranu dreva, v sebe ďalej spájajú hore uvedené výhody

s výhodami, ktoré sú charakteristické pre prevážne vodné prostredia, ako je napríklad relatívne vysoká teplota vzplanutia a znížená toxicita a z toho vyplýva výhodný vplyv na životné prostredie a zdravie a bezpečnosť obsluhy, nedráždivosť a podobné prínosy.

V roztokoch pre ochranu dreva, používaných v styku s drevom, ktoré sú buď tvorené hore opísanou kompozíciou alebo sú z nej pripravené riedením vhodným rozpúšťadlom, sa môže koncentrácia zlúčeniny vzorca II pohybovať medzi 100 a 10000 ppm, najmä medzi 200 a 500 ppm a výhodne medzi 500 a 1000 ppm, a koncentrácia zlúčeniny vzorca I sa môže pohybovať medzi 100 a 15000 ppm, najmä medzi 300 a 7500 ppm a výhodne medzi 750 a 1500 ppm.

V uvedených roztokoch na ochranu dreva je pomer medzi účinnými zložkami I a II (propiconazol : tebuconazol) taký, aby sa u oboch účinných zložiek dosiahol synergický fungicídny účinok. Konkrétne sa hmotnostný pomer medzi zlúčeninou vzorca I a zlúčeninou vzorca II môže pohybovať od 20 : 1 do 1 : 2, najmä od 10 : 1 do 1 : 1 a výhodne od asi 5 : 1 do asi 1 : 1.

Synergické zmesi alebo kompozície k priamemu použitiu môžu byť získavané rovnako z oddelených kompozícií, obsahujúcich účinné zložky, alebo zo samotných technických účinných zložiek, miešaním a/alebo riedením vodnými alebo organickými médiami a/alebo prípadným ďalším prídavkom adjuvantu, ktoré boli uvedené hore. Uvedené oddelené kompozície sú všeobecne také, ktoré boli hore opísané pre kompozície, obsahujúce obidve účinné zložky. Pre niektorých užívateľov môže byť osobitne zaujímavá príprava formulácií na objednávku z oboch účinných zložiek v nemodifikovanej technickej forme, ktorá umožňuje maximálnu flexibilitu pri apli-

kácii synergických zmesí propiconazolu a tebuconazolu podľa vynálezu.

Kompozície podľa vynálezu je možné použiť na potlačovanie plesní, pričom sa rastliny alebo ich stanovište, alebo rastlinné produkty, ako je drevo, alebo drevovina pre papierenský priemysel, alebo súčasne biodegradovateľné materiály, ošetrojú oddelene alebo postupne účinným množstvom synergickej fungicídnej zmesi alebo kompozície podľa vynálezu.

Ochrana dreva, produktov z dreva a biodegradovateľných materiálov pred poškodením plesňami sa robí nanášaním opísanej synergickej zmesi alebo kompozície na drevo, drevené produkty alebo biodegradovateľné materiály, alebo ich impregnáciou touto kompozíciou.

Účinné zložky vzorca I a vzorca II môžu byť aplikované na rastliny alebo na ich stanovište, alebo na rastlinné produkty, alebo môžu byť podávané postupne behom určitého času tak, aby obidve účinné zložky mohli pôsobiť synergicky ako fungicídy, napríklad v priebehu 24 hodín. Pri týchto aplikáciách sa účinné zložky používajú prípadne s adjuvantmi, bežne používanými v podobných formuláciách, ako sú nosiče, povrchovo aktívne látky alebo ďalšie vhodné aditívá. Vynález sa teda týka aj produktov, obsahujúcich zlúčeninu vzorca I, tzn. propiconazol, alebo jeho soľ, stereoizomér alebo zmes stereoizomérov a zlúčeninu vzorca II, tzn. tebuconazol, alebo jeho soľ, ako kombináciu pre súčasné, oddelené alebo postupné použitie pri fungicídnych aplikáciách. Tieto produkty môžu byť tvorené balením, obsahujúcim zásobníky s obidvoma účinnými zložkami, výhodne vo formulovanej forme. Tieto formulované formy majú všeobecne rovnaké zloženie, aké je opísané pre formulácie, obsahujúce obidve účinné zložky.

Ďalej sú uvedené príklady rozpracovania, ktoré slúžia pre ilustráciu vynálezu, avšak žiadnym spôsobom neobmedzujú jeho rozsah. Pokiaľ to nie je uvedené inak, sú diely hmotnostné.

Príklady rozpracovania vynálezu

A. Príklady kompozícií

Všetky percentuálne údaje v príkladoch sú hmotnostné.

Príklad 1: Namáčavé prášky

	a/	b/	c/
propiconazol	10 %	25 %	0,25 %
tebuconazol	10 %	25 %	0,25 %
lignosulfonát sodný	5 %	5 %	5 %
laurylsulfát sodný	3 %	-	-
diizobutylnaftalénsulfonát sodný	-	6 %	6 %
oktylfenolpolyetylénglykoléter (7 až 8 mol etylénoxidu)	-	2 %	2 %
vysoko dispergovaná kyselina kremičitá	5 %	27 %	27 %
kaolín	67 %	10 %	-
chlorid sodný	-	-	59,5 %

Účinné zložky sa dôkladne zmiešajú s adjuvantmi a zmes sa dôkladne melie vo vhodnom zariadení za vzniku namáčavých práškov, ktoré je možné riediť vodou za vzniku suspenzií požadovanej koncentrácie.

Príklad 2: Emulgovateľné koncentráty

	a/	b/	c/	d/
propiconazol	5 %	0,5 %	7 %	9 %
tebuconazol	5 %	0,5 %	3 %	1 %
oktylfenolpolyetylénglykol- éter (4 a 5 mol etylénoxidu)	3 %	3 %	3 %	3 %
dodecylbenzénsulfonát vápenatý	3 %	3 %	3 %	3 %
polyetylénglykoléter ricínového oleja (36 mol etylénoxidu)	4 %	4 %	4 %	4 %
cyklohexanón	30 %	10 %	30 %	30 %
zmes dimetylbenzénov	50 %	79 %	50 %	50 %

	e/	f/	g/	h/
propiconazol	5 %	2,5 %	4 %	9 %
tebuconazol	5 %	2,5 %	1 %	1 %
dodecylbenzénsulfonát vápenatý	5 %	8 %	8 %	5 %
polyetylénglykoléter ricínového oleja (36 mol etylénoxidu)	5 %	-	-	5 %
tributylfenolpolyetylénglykol- éter (30 mol etylénoxidu)	-	12 %	12 %	-
cyklohexanón	-	15 %	15 %	-
zmes dimetylbenzénov	80 %	60 %	60 %	80 %

Z týchto koncentrátov je možné riedením vodou získavať emulzie akejkoľvek požadovanej koncentrácie.

Príklad 3: Prášky

	a/	b/	c/	d/
propiconazol	0,05 %	0,5 %	0,075 %	0,095 %
tebuconazol	0,05 %	0,5 %	0,025 %	0,005 %
talk	99,9 %	-	99,9 %	99,9 %
kaolín	-	99 %	-	-

Použiteľné prášky sa získajú zmiešaním aktívnych zložiek s nosičmi a rozmletím zmesi vo vhodnom zariadení.

Príklad 4: Vytlačované granuláty

	a/	b/	c/	d/
propiconazol	5 %	0,5 %	9,5 %	0,9 %
tebuconazol	5 %	0,5 %	0,5 %	0,1 %
lignosulfát sodný	2 %	2 %	2 %	2 %
karboxymetylcelulóza	1 %	1 %	1 %	1 %
kaolín	87 %	96 %	87 %	96 %

Účinné zložky sa zmiešajú a rozmelú s adjuvantmi a zmes sa potom zvlhčí vodou. Zmes sa vytlačuje a suší v prúde vzduchu.

	e/	f/	g/	h/
propiconazol	2,5 %	5 %	4,5 %	8 %
tebuconazol	2,5 %	5 %	0,5 %	2 %
kaolín	94 %	-	94 %	-
vysoko dispergovaná kyselina kremičitá	1 %	-	1 %	-
atapulgit	-	90 %	-	90 %

Účinné zložky sa rozpustia v dichlórmetáne, roztok sa nastrieka na nosič a potom sa rozpúšťadlo odparí vo vákuu.

Príklad 5: Potiahnuté granuláty

	a/	b/	c/
propiconazol	1,5 %	4 %	9 %
tebuconazol	1,5 %	1 %	1 %
polyetylén glykol (mol. hm. 200)	2 %	2 %	2 %
kaolín	95 %	93 %	88 %

Účinné zložky sa v mixéri uniformne nanášajú na kaolín, zvlhčený polyetylén glykolom. Týmto spôsobom sa získajú bezprašné potiahnuté granuláty.

Príklad 6: Suspenzné koncentráty

	a/	b/	c/	d/
propiconazol	20 %	2,5 %	40 %	30 %
tebuconazol	20 %	2,5 %	8 %	1,5 %
etylén glykol	10 %	10 %	10 %	10 %
glykoléter nonylfenolu (15 mol etylénoxidu)	6 %	1 %	5 %	7,5 %
lignosulfát sodný	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 dôkladne zmiešajú s adjuvantmi za vzniku suspenzného koncentrátu, z ktorého je možné riedením vodou získavať suspenzie akejkoľvek požadovanej koncentrácie.

	e/	f/	g/
propiconazol	5 %	2,5 %	10 %
tebuconazol	5 %	2,5 %	5 %
polyetylén glykol (MG 400)	70 %	-	-
N-metyl-2-pyrolidón	20 %	-	-
epoxidovaný kokosový olej	-	1 %	1 %
ropný destilát (rozmedzie varu 160 až 190°C)	-	94 %	84 %

Tieto roztoky sú vhodné pre aplikáciu vo forme mikrokvapiek.

B. Biologické príklady

Príklad 7

Synergickú účinnosť zmesí alebo kompozícií látok I a II podľa vynálezu je možné demonštrovať na porovnaní s účinnosťou samotných účinných zložiek I a II. Účinnosť účinných zložiek voči rastu mycélia a sporulácii rôznych plesní (*Mucor*, *Rhizopus*, *Pythium*) sa zisťuje na miskách. Požadované koncentrácie fungicídov sa získajú zriedením účinných zložiek I, II alebo kombinácie I a II, rozpustených v 50 % vodnom etanole, vypočítaným množstvom sterilnej vody a tieto zriedené zmesi sa nalejú na Petriho misky. Za aseptických podmienok sa pridá sladový agar (3 %) a pretrepaním sa zaistí jednotná distribúcia. Každá miska sa inokuluje mycéliom z okraja aktívne rastúcej kolónie. Po inkubácii pri 22°C a 70% relatívnej vlhkosti po dostatočný čas na kompletný rast kontrolných vzoriek sa zmerí priemer kolónií.

Relatívna účinnosť sa vypočíta tak, že absencia rastu plesne (priemer 0 mm) sa stanoví ako 100 %. Z účinnosti samotných účinných zložiek sa očakávané účinnosti E vypočítajú pri použití tzv. Colbyho vzorca (Colby, S. R., Weeds 1967, 15, 20 až 22):

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

kde X a Y vyjadrujú relatívne účinnosti jednotlivých účinných zložiek. Synergický efekt je možné uznať, keď nájdená účinnosť prevyšuje účinnosť vypočítanú.

Získané výsledky sú uvedené v tabuľke 1 a jasne demonštrujú, že nameraná účinnosť všeobecne prevyšuje vypočítanú účinnosť. Rovnaká účinnosť bola pozorovaná vtedy, kedy samotná jedna z účinných zložiek I alebo II spôsobovala úplnú inhibíciu rastu plesne. Prípady, kde sa objavil zdanlivý antagonizmus, boli spôsobené odchylným rastom plesne, keď bola testovaná samotná účinná látka.

Tabuľka 1 Výsledky testu na inokulovaných miskách

účinná zložka	konc. ppm	relatívna účinnosť (%)		
		Mucor namer./vypoč.	Rhizopus namer./vypoč.	Pythium namer./vypoč.
propiconazol	100	56	70	4
/I/	50	4	0	8
tebuconazol	50	100	100	10
/II/	20	56	66	0
	10	0	0	0
	5	0	0	0

Tabuľka 1 (pokračovanie)

účinná zložka	konc. ppm	relatívna účinnosť (%)		
		Mucor namer./vypoč.	Rhizopus namer./vypoč.	Pythium namer./vypoč.
/I/ + /II/	100+50	100/100	100/100	70/14
	100+20	100/81	100/90	68/4
	100+10	98/56	100/70	26/4
	100+5	82/56	100/70	16/4
	50+50	100/100	100/100	50/17
	50+20	94/58	100/60	10/8
	50+10	32/4	92/0	0/8
	50+5	36/4	24/0	0/8
kontrola - dest. voda/etanol	0	0	0	

Príklad 8: Účinnosť voči hnilobe dreva

Účinnosť zmesí propiconazolu /I/ a tebuconazolu /II/ pri ochrane dreva pred ničením plesňami oproti účinnosti samotných jednotlivých účinných zložiek sa skúša v miniblokovom pôdnom teste pri použití skúšobných plesní *Coniophora puteana* BAM 15 a *Gloeophyllum trabeum* BAM 109.

Množstvo účinnej zložky propiconazolu /I/ v skúšobných formuláciách je buď 0,4 % hmotnostných alebo 0,6 % hmotnostných a množstvo účinnej zložky tebuconazolu /II/ je 0,2 % hmotnostných. Skúšobne formulácie ďalej obsahujú 5 % hmotnostných esteru talového oleja a do 100 % hmotnostných Kristalolu^R.

S každou skúšobnou koncentráciou sa štyri bloky belového dreva *Pinus silvestris* L. s rozmermi 30x10x5 mm, nepodrobené starnutiu, a štyri blok rovnakého dreva s rovnakými rozmermi, podrobené starnutiu, impregnujú do retencie 20 kg/m³, resp. 40 kg/m³. Starnutie sa vykonáva zahrievaním blokov na 80°C počas dvoch týždňov pred impregnáciou. Po impregnácii sa ako bloky, nepodrobené starnutiu, tak bloky, podrobené starnutiu, kondicionujú počas štyroch týždňov pri 20°C a relatívnej vlhkosti 65 %. Po sterilizácii sa vzorky umiestnia do sklenených nádob so sterilnou pôdou a prekryjú 2 cm pôdy. Každá nádoba obsahuje dve ošetrované a dve neošetrované vzorky. Nádoby sa inokulujú testovanými plesňami a počas šiestich týždňov sa ponechajú pri 22°C a relatívnej vlhkosti 70 %. Potom sa vzorky vysušia a vypočíta sa hmotnostný úbytok. Koncentrácia sa považuje za účinnú /+/, keď je stredný hmotnostný úbytok zo štyroch opakovaných pokusov ≤ 3 %. Výsledky skúšok účinnosti proti hnilobe dreva sú uvedené v tabuľke 2. Znamienko mínus znamená, že hmotnostný úbytok vplyvom napadnutia plesní prekročil 3 %.

Tabuľka 2

účinná zložka		obsah účinnej zložky % hmotnostné				
propiconazol /I/	0,4	0,6	-	0,4	0,6	
tebuconazol /II/	-	-	0,2	0,2	0,2	
retencia (kg/m ³)	starnutie	hmotnostný úbytok:			/+/ / - /	≤ 3 % > 3 %
Coniophora puteana BAM 15						
20	-	+	+	-	+	+
	+80°C	-	+	-	+	+
40	-	+	+	+	+	+
	+80°C	+	+	-	+	+

Tabuľka 2 (pokračovanie)

účinná zložka		obsah účinnej zložky % hmotnostné				
propiconazol /I/		0,4	0,6	-	0,4	0,6
tebuconazol /II/		-	-	0,2	0,2	0,2
retencia (kg/m ³)	starnutie	hmotnostný úbytok:			/+/ ≤ 3 %	/-/ > 3 %
Gloeophyllum trabeum BAM 109						
20	-	-	-	-	+	+
	+80°C	+	-	-	+	+
40	-	-	+	-	+	+
	+80°C	-	-	-	+	+

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fungicídna^e kompozícia^e, v y z n a č u j ú c ~~že~~^e s a t ý m, že obsahujú^e tebuconazol alebo jeho soľ, propiconazol alebo jeho soľ, stereoizomér alebo stereoizomérnu zmes a nosič v množstve, vyvolávajúcom synergický fungicídny účinok.

2. Kompozícia^e podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c ~~že~~^e s a t ý m, že hmotnostný pomer obidvoch účinných zložiek je 50 : 1 až 1 : 50.

3. Kompozícia^e podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c ~~že~~^e s a t ý m, že hmotnostný pomer obidvoch účinných zložiek je 10 : 1 až 1 : 10.

4. Kompozícia^e podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c ~~že~~^e s a t ý m, že hmotnostný pomer obidvoch účinných zložiek je 10 : 1 až 1 : 1.

5. Kompozícia^e podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c ~~že~~^e s a t ý m, že hmotnostný pomer obidvoch účinných zložiek je 5 : 1 až 1 : 5.

6. Kompozícia^e podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c ~~že~~^e s a t ý m, že hmotnostný pomer obidvoch účinných zložiek je 5 : 1 až 1 : 1.

7. Spôsob potlačovania plesní, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na rastliny alebo ich stanovište, na drevo, drevovinu pre papierenský priemysel alebo na biodegradovateľné materiály pôsobí súčasne, oddelene alebo postupne účinným množstvom synergick^{ých} fungicídnej^{ých} kompozící^e podľa nárokov 1 až 6.

8. Spôsob ochrany dreva, drevených produktov a biodegradovateľných materiálov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na drevo, drevené produkty alebo biodegradovateľné materiály pôsobí účinným množstvom synergickej^{ych} fungicídnej^{ych} kompozície^ú podľa nárokov 1 až 6.

MP-280-90-Če