(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 465 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 25/32
A 01 N 43/66
A 01 N 35/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD A 01 N / 337 262 1 (22) 23.01.90 (44) 04.07.91

(71) Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(72) Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Naumann, Jutta; Jäckel, Barbara, Dr. agr. Dipl.-Gartenbauing.; Kellner, Kurt, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Noé, Haile, Dr agr. Dipl.-Landwirt; Trautner, Kurt, Dipl.-Chem.; Poppe, Regina, Dipl.-Chem.; Otte, Volker, Dipl.-Agr.-Ing., DE
(73) Chemie AG Bitterfeld–Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Martin-Luther-Universität Halle, Sektion Chemie, O - 4010 Halle; Akademie der Landwirtschaftswissenschaften, Applikationszentrum Agrarforschung, O - 1183 Berlin; VEG Champignon Berlin, O - 1140 Berlin, DE
(74) siehe (71)

(54) Mikrobizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel

(55) Pflanzenschutzmittel; Bakterien; Pilze; Intensivkulturen; Ammoniumverbindungen; N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin; acetalartige Verbindungen; Formaldehyd; Ethanolamin; aliphatische oder aromatische Mono- und Dialdehyde; Lagerstabilität

(57) Die Erfindung betrifft wasserlösliche Pflanzenschutzmittel mit hoher Anwenderfreundlichkeit zur Bekämpfung von Bakterien und Pilzen, die vor allem für eine Anwendung in Intensivkulturen geeignet sind. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel bekannte quartäre mikrobizid wirksame Ammoniumverbindungen, N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin, übliche Hilfs- und Trägerstoffe und als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen, die durch Umsetzung von 1,3,5-Tris-(2-hydroxy-ethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden hergestellt werden. Die neuen Mittel zeichnen sich durch eine sehr gute Wirksamkeit, hohe Lagerstabilität und Verträglichkeit aus.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Patentansprüche:

1. Mikrobizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel mit hoher Anwenderfreundlichkeit zur Bekämpfung von Bakterien und Pilzen mit Zusatz von bekannten quartären mikrobizid wirksamen Ammoniumverbindungen, N,N',N"-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin und üblichen Hilfs- und Trägerstoffen, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie, wasserlösliche und lagerstabile acetalartige Verbindungen enthalten, die durch Umsetzung von 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden mit einem Äquivalenzverhältnis der OH-Gruppe zu den Aldehydgruppen von 10:1 bis 9 hergestellt werden.
2. Mikrobizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß für die Umsetzung als aliphatische oder aromatische Mono- oder Dialdehyde vorzugsweise Glutardialdehyd eingesetzt wird.
3. Mikrobizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die wasserlöslichen Wirkstoffe einen *p*H-Wert von 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 10, besitzen.
4. Mikrobizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Bestandteile im Gewichtsverhältnis acetalartige Verbindungen: bekannten mikrobizid wirksamen Verbindungen: N,N',N"-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin = 0,5 bis 20:0,1 bis 10:1 sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft mikrobizide wasserlösliche Pflanzenschutzmittel mit hoher Anwenderfreundlichkeit, die sich zur Bekämpfung von Bakterien und Pilzen, vor allem in Intensivkulturen, eignen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Mikrobizide Maßnahmen in wäßrigen Phasen sind im Pflanzenschutz vor allem in Intensivkulturen erforderlich, in denen mit Nährlösungen, Wasserkreisläufen, bei hoher Luft- und Bodenfeuchtigkeit und dichtem Pflanzenbesatz gearbeitet wird. Durch die für die Ausbreitung und Entwicklung von Mikroorganismen günstigen Bedingungen (fließende und miteinander verbundene Systeme, schnelle Kulturfolge, Feuchtigkeit, Temperatur und Nahrungsgrundlage) bei der Intensivkulturhaltung treten gehäuft sowohl Pflanzenerkrankungen als auch technologische Probleme (Beeinträchtigung der Kreisläufe in Rohrsystemen mit geringem Durchmesser) auf, die mit Hilfe von bakterizid und fungizid wirksamen Mitteln bekämpft werden müssen. Das betrifft auch Behälter, Wände, Geräte, Fußböden, Materialien wie Vließschichten, Mineralwolle und anderes mehr, die desinfiziert werden müssen.
Für die Mirkobenbekämpfung werden vorwiegend Wirkstoffe eingesetzt, die sich aus bekannten Desinfektionsmitteln ableiten (quartäre Ammoniumverbindungen, einige Phenolderivate, Peressigsäure, Hypochloritlösungen, Formaldehyd und Formaldehydabspalter, z. B. wird 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin für die Saat- und Pflanzgutbehandlung beansprucht (DD-PS 248500).
Mit letzteren Mitteln können wegen der geringen Pflanzenverträglichkeit vorwiegend nur Materialien behandelt werden. Für den direkten Pflanzkontakt kommen davon nur quartäre Ammoniumverbindungen in Frage, die erhebliche Wirkungslücken und Wirkungseinbußen bei Kontakt mit Verunreinigungen aller Art aufweisen.
Für die Bekämpfung von pilzlichen Erregern von Pflanzenerkrankungen (z. B. Fusarium, Pythium, Phytophthora, Botrytis) werden bekannterweise Fungizide wie Metaloxyl, Carbendazim, Benomyl und Dithiocarbamate verwendet. Die Stoffe weisen keine mikrobizide Breitenwirkung auf bzw. fördern zum Teil die Ausbildung resistenter Mikroorganismen. Für Kulturen in Hydroponiktechnik, insbesondere in Systemen mit Verbundtechniken, Wasserumwälzung und Transportsystemen mit geringem Durchmesser fehlen bisher geeignete pflanzenverträgliche und gut mikrobizid wirksame Mittel.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung wasserlöslicher mikrobizider Mittel mit breitem Wirkungsspektrum, hoher Anwenderfreundlichkeit und guter Kulturpflanzenverträglichkeit zur Bekämpfung phytopathogener Keime in wäßriger Phase.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung neuer wasserlöslicher mikrobizider Wirkstoffe und Wirkstoffkombinationen, die sich effektiv herstellen lassen und keine freien Aldehydanteile enthalten.
Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst, daß die neuen mikrobiziden Pflanzenschutzmittel neben bekannten mikrobiziden quartären Ammoniumverbindungen und N,N',N"-Tris-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin (im folgenden als HHT bezeichnet) und üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen (Ethanolaminacetale, im folgenden als EA-Acetale bezeichnet) enthalten, die durch Umsetzung von HHT bzw. äquimolaren

Mengen von Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden in Äquivalenzverhältnissen der OH-Gruppen im HHT zu den Aldehydgruppen in den aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden von 10:1 bis 9 hergestellt werden und die durch Zugabe von Säuren auf pH-Werte von 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 10, eingestellt werden können.
Als Aldehyde eignen sich Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Trichloracetaldehyd, Glyoxal, 2-Ethylhexenal, Glutardialdehyd und andere mehr. Glutardialdehyd ist besonders zu empfehlen. Die erfindungsgemäßen EA-Acetale sind neutralisiert und alkalisch stabile, wasserlösliche, gering toxische, gut pflanzen- und hautverträgliche, wenig korrosive Verbindungen, die nur geringen Eigengeruch aufweisen. Sie besitzen gute bakterizide und fungizide Eigenschaften. Zur Neutralisation eignen sich organische Säuren wie z.B. Ameisensäure und Essigsäure, aber auch anorganische, wie z.B. Salz- oder Schwefelsäure. Aldehydgruppen sind analytisch nicht erfaßbar. In den neuen Pflanzenschutzmitteln sind die EA-Acetale mit mikrobizid wirksamen quartären Ammoniumverbindungen wie z.B. Dimethylbenzylalkyl(C_{11}–C_{14})ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid, C_4) oder Dimethylbenzylacetamidododezylammoniumchlorid (Methalkoniumchlorid, Quartolan) und HHT in Gewichtsverhältnissen von 0,5 bis 20:0,1 bis 10:1 kombiniert. Daneben können übliche Hilfs- und Trägerstoffe wie Tenside, Lösungsvermittler und Stabilisatoren enthalten sein. Die neuen Pflanzenschutzmittel enthalten vorzugsweise 10 bis 60% Wirkstoffe und zeigen bereits ab 0,01% eine gute mikrobizide Wirksamkeit. Für den praktischen Einsatz in Hydrokulturen sind 0,01 bis 2, für die Desinfektion von Materialien aller 0,3- bis 5%igen Lösungen je nach Einsatzfall erforderlich. In speziellen Fällen (Vernebelungstechnik) können auch höhere Konzentrationen erforderlich sein.
Auch Kombinationen mit bekannten Pflanzenschutzmitteln und Wirkstoffen, insbesondere gegen spezielle Erreger pilzlicher Erkrankungen, sind möglich und je nach Einsatzfall empfehlenswert. Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es erstmals gelungen, ein mikrobizid wirksames Mittel auch für Intensivkulturen zu finden, das gegenüber bekannten Mitteln bedeutende Vorteile hinsichtlich Anwenderfreundlichkeit, Breitenwirkung, Wirksamkeit und Lagerstabilität besitzt. Durch die aldehydgruppenfreien Wirkstoffe verbessern sich die Arbeitsbedingungen und die Gesundheitsgefährdung verringert sich bedeutend.
Es war überraschend, daß die erfindungsgemäßen Mittel eine so hohe Wirksamkeit auch auf solchen Anwendungsgebieten besitzen, die bisher ein großes Problem darstellen, z.B. Hydroponikkulturen und Systemen mit Verbundtechniken.

Ausführungsbeispiele

Tabelle 1
Abkürzungen für Komponenten der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel und Vergleichsmuster

Muster	Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen (bekannt)
V1	Formaldehyd
V2	Methalkoniumchlorid (Quartolan)
V3	HHT
V4	Benzalkoniumchlorid (C_4)

Aldehyde A	
Glutardialdehyd	AG
Butyraldehyd	AB
Isobutyraldehyd	AI
Trichloracetaldehyd	AT
Glyoxal	AGI
2-Ethylhexen-2-al	AH
Quarternäre Ammoniumsalze (Quats)	
Methalkoniumchlorid	QM
Benzalkoniumchlorid	QB
Dimethyldidodecyl-ammoniumchlorid	QD
Säuren	
Ameisensäure	SA
Essigsäure	SE
Schwefelsäure	SO
Salzsäure	SH

Tabelle 2
Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel (E 1–E 18)

Lfd. Nr.	Komponenten EA-Acetale		Gewichtsverhältnisse		Neutralisation	
	Alde-hyde	Verhältnis OH zu Alde-hydgruppen	Art des Quats	EA-Acetal:Quat:HHT	Säure	pH-Wert
E1	AG	10:3	QM	1 :0,8:1	–	13,0
E2	AG	10:3	QM	0,5:0,5:1	SE	8,5
E3	AG	10:5	QM	20 :5 :1		8,0
E4	AG	10:9	QB	5 :4 :1	SA	8,5
E5	AG	10:1	QB	2 :0,5:1	SH	8,5
E6	AG	10:4	QB	1,5:1 :1	–	13,0
E7	AG	10:3	–	0,9:0 :1	–	12,5
E8	AG	10:4	–	1,2:0 :1	SE	8,5
E9	AB	10:3	QD	1 :1 :1	–	12,5
E10	AB	10:9	QD	5 :4 :1	SE	8,5
E11	AI	10:1	QM	20 :0,8:1	–	13,5
E12	AI	10:5	QB	0,5:3 :1	SA	8,0
E13	AT	10:4	QM	1 :10 :1	SE	7,5
E14	AT	10:8	QM	3 :8 :1	SA	8,5
E15	AG1	10:1	QD	20 :5 :1	SE	8,5
E16	AG1	10:9	–	0,5:0 :1	–	13,0
E17	AH	10:4	QM	1,5:1 :1	SE	8,5
E18	AH	10:3	QM	0,9:1 :1	SE	9,0

Beispiel 1
Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel auf Bakterien und Hefen
Die Vermehrungshemmung unter Einfluß der erfindungsgemäßen Mittel wurde im Flüssigkulturverfahren ermittelt. Einer Bakterien- bzw. Hefesuspension mit definierter Zellzahl wurden die Mittel bzw. Einzelbestandteile in den unten angegebenen Konzentrationen zugesetzt. Die Vermehrungshemmung wurde im optischen Meßverfahren über einen Zeitraum von 6h ermittelt.
Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3
Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel und deren Einzelkomponenten gegen Bakterien und Hefen

Komponente	Konz. (ppm)	Erwinia carotovorum	Torulopsis H 24
E1	100	100	100
QM	5	0	100
V3	18	19	0
AG	5	0	65

Beispiel 2
Prüfung der Wirksamkeit im Flüssigkulturverfahren
Die Prüfung von Vergleichsprodukten und erfindungsgemäßen Mitteln erfolgte im Flüssigkulturverfahren, wobei die Konzentration in ppm ermittelt wurde, in dem Vermehrungshemmung (in %) erfolgt. Dazu wurden den Bakterien- bzw. Hefesuspensionen mit definierter Zellzahl die Prüfmuster in bestimmten Konzentrationen zugesetzt und die Vermehrungshemmung über einen Zeitraum von 6 Stunden quantitativ ermittelt.
Die Prüfergebnisse sind in Tabellenform dargestellt.

Prüfmuster	Wirkung gegen Prüforganismus in %		
	Erwinia carotovorum	Torulopsis H 24	Pseudomonas phaseolicola
V1	0	65	50
V2	10	0	38
V3	0	78	0
V4	0	81	0
E1	100	100	74
E2	100	100	79
E3	100	100	81
E4	100	100	75
E5	95	100	90
E6	100	100	73
E7	100	100	75
E8	98	100	80
E9	100	100	82
E10	98	100	87

Prüfmuster	Wirkung gegen Prüforganismus in % Erwinia carotovorum	Torulopsis H 24	Pseudomonas phaseolicola
E11	100	100	82
E12	100	100	85
E13	100	100	73
E14	96	100	71
E15	95	100	89
E16	100	100	83
E17	95	100	71
E18	100	100	68

Tabelle 4a
Wirksamkeit im Agarplattentest gegen verschiedene Pilze

	Konz. in %	Pythium aphaniderana	Phytophthora nicotianae
E2	1	100	54
	3	100	100
	5	100	100
E6	1	100	55
	3	100	100
	5	100	100
E9	1	100	37
	3	100	100
	5	100	100
E13	1	100	48
	3	100	100
	5	100	100
E17	1	100	51
	3	100	100
	5	100	100
V2	1	100	41
	3	100	100
	5	100	100

Beispiel 3
Prüfung der Pflanzenverträglichkeit
Die Prüfung erfolgte durch Blatt- und Wurzelapplikation aus Methodik und Bonitur:
Die Blattapplikation wurde an getopften Pflanzen (Tomate, Gurke) durchgeführt. Dazu wurden die Pflanzen mit bestimmten Konzentrationen erfindungsgemäßer Mittel allseitig benetzt. die Wurzelapplikation erfolgte an Pflanzen (Tomate, Gurke), die zunächst in Erde angezogen wurden. Danach wurden die Wurzeln mit Wasser gründlich ausgewaschen, zur Adaption 2 Tage in Wasser gesetzt und anschließend in wäßrige Lösungen mit bestimmten Konzentrationen erfindungsgemäßer Mittel mit und ohne Düngemittelzusatz (1 g/l Wopil) gebracht.
Die Pflanzenverträglichkeit wurde 6 Tage nach der Blattapplikation bzw. 4 Tage nach der Wurzelapplikation anhand des folgenden Boniturschemas ermittelt:
4 = ohne Schäden – absolut pflanzenverträglich
3 = leichte Schäden – ohne Beeinträchtigung der weiteren Entwicklung
2 = starke Schäden – mit Beeinträchtigung der weiteren Entwicklung
1 = Pflanze total geschädigt – abgestorben

Die Ergebnisse sind in Tabellenform dargestellt:

Tabelle 5
Prüfung der Pflanzenverträglichkeit im Gewächshaus

Prüfmuster	Konz. (%)	Blattapplikation Gurke	Tomate	Konz. %	Wurzelapplikation Gurke ohne Wopil	mit Wopil	Tomate ohne Wopil	mit Wopil
E1	0,2	4	4	0,01	4	3	4	3,7
	0,5	1	3	0,05	1	1	3,3	3,0
E3	0,2	4	4	0,01	4	3,7	4	4
	0,5	1	3,7	0,05	1	1	3,7	3,7
E5	0,2	4	4	0,01	4	3	4	4
	0,5	1	3,3	0,05	1	1	3,3	3
E10	0,2	4	4	0,01	4	3,3	4	4
	0,5	1	3,7	0,05	1	1	4	3,3
E15	0,2	4	4	0,01	4	3,7	3,7	3,3
	0,5	1	3,7	0,05	1	1	3,7	3
E16	0,2	4	3,7	0,01	3,7	3,7	4	4
	0,5	1	3,7	0,05	1	1	3,7	3,3

Weitere Untersuchungen wurden unter Praxisbedingungen durchgeführt und sind in Tabelle 5a zusammengefaßt:

Tabelle 5a
Prüfung der Pflanzenverträglichkeit unter Praxisbedingungen

Prüfmuster	Pflanzenverträglichkeit Chicoree hydroponisch	Nelke Erdkultur	Tomate hydroponisch		
	2%	100 ml 5%ige Lsg. 6 l Substrat	20 ml 0,1%ige Lsg. ad 250 cm^3 Mineralwolle	20 ml 1%ige Lsg. ad 250 cm^3 Mineralwolle	20 ml 2%ige Lsg. ad 250 cm^3 Mineralwolle
V2	1	2	3	1	1
E1	4	4	4	4	3
E2	4	4	4	4	3
E6	4	4	4	4	3
E13	4	4	4	4	3

Beispiel 4
Prüfung der Wirksamkeit als Desinfektionsmittel im Champignonanbau gegen Champignonmyzel
Methodik: Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an das Verfahren von Lelley, I. (Der Champignon, 271 [1984], S. 14–24). Papierrundfilter wurden mittels Champignonsubstrat infiziert und in Petrischalen anschließend mit Vergleichsmustern und erfindungsgemäßen Konzentrationen in Kontakt gebracht. Nach 15–20 Minuten wurden die Filter entnommen und getrocknet. Die Filter wurden nun auf pasteurisiertes Substrat gelegt und 2 Tage bei 25°C bebrütet. Danach erfolgte die Bonitur.

0 = kein Wachstum von Myzel
(1) = stellenweise schwaches Wachstum, gehemmt
1 = Wachstum von Myzel bis ins Substrat
2 = Wachstum auf der gesamten Oberfläche

Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 6
Wirksamkeit gegen Champignonmyzel bei 0,6% Wirkstoffkonzentration

Prüfmuster	Bonitur in 3 Wiederholungen		
unbehandelte Kontrolle	2	2	2
V1	0	0	0
V4	0	(1)	0
E2	0	0	0
E4	0	0	0
E9	0	0	0
E11	0	0	0
E13	0	0	0
E15	0	0	0

Beispiel 5
Anwenderfreundlichkeit

		Bonitur
(1)	Toxizität	
	(a) Präparat	0 nicht o. äußerst gering toxisch
	(b) 0,5%ige Lösung	1 gering toxisch
		2 mittelmäßig toxisch
		3 sehr toxisch
(2)	Hautverträglichkeit	0 keine Hautschäden
	(a) Präparat	1 leichte Hautreizung
	(b) 0,5%ige Lösung	2 mittelmäßige Hautreizung
		3 starke Hautreizuöng
(3)	Geruchsbelästigung	0 nicht oder kaum belästigend
	(a) Präparat	1 leicht belästigend
	(b) 0,5%ige Lösung	2 mittelmäßig belästigend
		3 stark belästigend
(4)	Materialverträglichkeit	0 nicht o. kaum schädigend
	(a) Präparat	1 gegenüber einzelnen Materialien schädigend
	(b) 0,5%ige Lösung	2 mittelmäßig schädigend
		3 stark schädigend

Die Beurteilung ist in Tabellenform dargestellt.

Tabelle 7

Mittel	Bonitur (1)		(2)		(3)		(4)	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
V1	3	2	3	2	3	2	2	1
V2	3	0	2	0	1	0	1	0
V3	2	0	2	1	2	1	1	0
V4	3	0	2	0	0	1	1	0
E1	0	0	1	0	1	0	1	0
E2	0	0	1	0	1	0	1	0
E7	0	0	1	0	1	0	1	0
E10	0	0	1	0	1	0	1	0
E13	0	0	1	0	1	0	1	0
E15	0	0	1	0	1	0	1	0
E17	0	0	1	0	1	0	1	0