



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 893 T2 2005.11.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 372 393 B1**

(51) Int Cl.⁷: **A01N 43/40**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 893.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR02/00514**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 703 689.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/069713**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.11.2005**

(30) Unionspriorität:
0103139 08.03.2001 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
Bayer CropScience S.A., Lyon, FR

(72) Erfinder:
**HOLAH, David Stanley, West Wrattling,
Cambridgeshire CB1, GB; DANCER, Elizabeth,
Jane, CB1 1DT Cambridge, GB; LATORSE,
Marie-Pascale, F-69490 Saint Romain De Popey,
FR; MERCER, Richard, F-69130 Ecully, FR**

(74) Vertreter:
**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München**

(54) Bezeichnung: **FUNGIZIDE ZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON PYRIDYLMETHYLBENZAMID-DERIVATEN UND PHOSPHORIGSÄURE-DERIVATEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue fungizide Zusammensetzungen, die mindestens ein Pyridylmethylbenzamidderivat und mindestens ein Derivat der phosphorigen Säure enthalten und die insbesondere zum Schutz von Nutzpflanzen bestimmt sind. Weiterhin betrifft sie ein Verfahren zum Schutz der Nutzpflanzen gegen Pilzkrankheiten durch Ausbringung dieser Zusammensetzungen.

[0002] Insbesondere aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-1 056 723 sind fungizidwirksame Verbindungen des Pyridylmethylbenzamidtyps bekannt, mit denen das Wachstum und die Entwicklung von phytopathogenen Pilzen, die Nutzpflanzen befallen oder befallen können, verhindert werden kann.

[0003] Andererseits sind fungizide Verbindungen, die sich von der phosphorigen Säure ableiten, bereits gut im Bereich der Behandlung von phytopathogenen Krankheiten von Kulturen bekannt. Solche Derivate sind zum Beispiel die phosphorige Säure selbst, ihre Alkali- oder Erdalkalisalze sowie die Metallphosphite wie Fosetyl-Al, wie es in „The Pesticide Manual“, A World Compendium, 11. Ausgabe, von C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council, Seite 629–630, beschrieben ist.

[0004] Es ist jedoch immer wünschenswert, die Produkte, die vom Landwirt zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten an Nutzpflanzen, insbesondere Mehltaupilze, verwendet werden können, zu verbessern.

[0005] Es ist weiterhin immer wünschenswert, die Mengen an Chemieprodukten, die bei der Bekämpfung von Pilzbefall an Nutzpflanzen in die Umwelt gelangen, herabzusetzen, insbesondere dadurch, daß man die Aufwandmengen der Produkte herabsetzt.

[0006] Schließlich ist es immer wünschenswert, die Anzahl der Produkte gegen Pilze, die dem Landwirt zur Verfügung stehen, zu vermehren, so daß dieser das Produkt, das sich für seinen bestimmten Verwendungszweck am besten eignet, unter diesen Produkten auswählen kann.

[0007] Eine Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, eine neue fungizide Zusammensetzung, die sich für die oben beschriebenen Probleme eignet, zur Verfügung zu stellen.

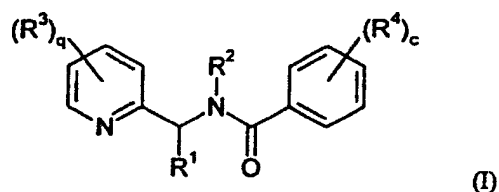
[0008] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuen fungiziden Zusammensetzung, die sich für die präventive und kurative Behandlung von Pilzkrankheiten, zum Beispiel der Solanaceen, des Getreides und der Rebe eignet.

[0009] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuen fungiziden Zusammensetzung, die eine verbesserte Wirksamkeit gegen Echte und Falsche Mehltaupilze, Rostpilze und Botrytis-Arten bei Getreiden, Solanaceen und der Rebe aufweist.

[0010] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuen fungiziden Zusammensetzung, die eine verbesserte Wirksamkeit gegen den Echten Mehltau und/oder den Falschen Mehltau und/oder Botrytis der Rebe aufweist.

[0011] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben ganz oder teilweise mit den erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen gelöst werden konnten.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft daher erstens fungizide Zusammensetzungen, die
a) mindestens ein Pyridylmethylbenzamidderivat der Formel (I),



in der

- R¹ aus der Reihe Wasserstoffatom, gegebenenfalls substituierter Alkylrest und gegebenenfalls substituierter Acylrest stammt;
- R² aus der Reihe Wasserstoffatom und gegebenenfalls substituierter Alkylrest stammt;
- R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Hydroxyrest, Cya-

norest, Nitrorest, $-SF_5$ -Rest, Trialkylsilylrest, gegebenenfalls substituierter Aminorest, Acylrest sowie eine Gruppe E, OE oder SE, in der E aus der Reihe Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl- und Heterocyclylrest, die jeweils gegebenenfalls substituiert sein können, stammt, stammen;

- c 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet;

- q 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze;

und

b) mindestens eine Verbindung (II), bei der es sich um ein Derivat der phosphorigen Säure oder um die phosphorige Säure selbst sowie die Alkalisalze, Erdalkalisalze oder Metallsalze dieser Säuren handelt,

umfassen.

[0013] In den oben beschriebenen Definitionen der Verbindungen der Formel (I) weisen die verschiedenen Reste und verwendeten chemischen Begriffe, falls nicht anders erwähnt, die folgenden Bedeutungen auf:

- „Alkyl“ oder „Alkyl-“ bedeutet einen gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- „Alkenyl“ bedeutet einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Unsättigung in Form einer Doppelbindung;
- „Alkinyl“ bedeutet einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Unsättigung in Form einer Dreifachbindung;
- „Alkoxy“ bedeutet einen Alkylloxyrest;
- „Acyl“ bedeutet den Formylrest oder einen Alkoxy-carbonylrest;
- „Cycloalkyl“ bedeutet einen gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen;
- „Aryl“ bedeutet einen Phenyl- oder Naphthylrest;
- „Heterocyclyl“ bedeutet einen ungesättigten oder ganz oder teilweise gesättigten zyklischen Rest mit 3 bis 8 Atomen aus der Gruppe Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, beispielsweise, jedoch nicht einschränkend, Pyridyl, Pyridinyl, Chinolyl, Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Oxazolinyll;
- Der Begriff „gegebenenfalls substituiert“ bedeutet, daß die so bezeichneten Reste durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Chlor, Brom, Fluor, Jod, Alkyl, Alkoxy, Hydroxy, Nitro, Amino, Cyano und Acyl substituiert sein können.

[0014] Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Beispiel in der Patentanmeldung EP-A-1 056 723 beschrieben; bevorzugt unter diesen Verbindungen sind diejenigen Verbindungen, die eine der folgenden Eigenschaften aufweisen, und zwar allein oder in Kombination:

- R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Wasserstoffatom und gegebenenfalls substituierter Alkylrest;
- R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Hydroxyrest, Nitrorest, gegebenenfalls substituierter Aminorest, Acylrest, sowie eine Gruppe E, OE oder SE, in der E aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl- und Heterocyclylrest, die jeweils gegebenenfalls substituiert sein können, stammt;
- c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;
- q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

[0015] Unter den Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen Verbindungen, die die folgenden Eigenschaften aufweisen, und zwar allein oder in Kombination, stärker bevorzugt:

- R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Wasserstoffatom und Methyl- oder Ethylrest;
- R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Nitrorest, gegebenenfalls substituierter Aminorest, sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl- und Heterocyclylrest, die jeweils gegebenenfalls substituiert sein können;
- c bedeutet 1 oder 2;
- q bedeutet 1 oder 2;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

[0016] Insbesondere weisen die Verbindungen der Formel (I) die folgenden Eigenschaften auf:

- R^1 und R^2 bedeuten jeweils das Wasserstoffatom;
- R^3 und R^4 , die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Nitrorest, Alkylrest und Trifluormethylrest;
- c und q bedeuten unabhängig voneinander 2;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

[0017] Zum Beispiel die folgenden Verbindungen der Formel (I) sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ganz besonders bevorzugt:

- Verbindung (Ia): 2,6-Dichlor-N-[[3-chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]benzamid;
- Verbindung (Ib): N-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]-2-fluor-6-nitrobenzamid;
- Verbindung (Ic): N-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]-2-methyl-6-nitrobenzamid;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

[0018] Unter den oben definierten Verbindungen der Formel (II) sind zum Beispiel die phosphorige Säure selbst (Verbindung IIa) und Fosetyl-Al (Verbindung IIb), also Aluminiummethylhydrogenphosphonat, wie es in „The Pesticide Manual“, 11. Ausgabe, C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council, Seite 629, Nr. 372, beschrieben ist, zu nennen.

[0019] Vorteilhaft umfassen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Verbindung (Ia) oder die Verbindung (Ib) oder die Verbindung (Ic) zusammen mit der Verbindung (IIa) oder der Verbindung (IIb). Die bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen die Verbindung (Ia) zusammen mit der Verbindung (IIb) oder der Verbindung (IIa).

[0020] So betrifft die vorliegende Erfindung fungizide Zusammensetzungen, die mindestens ein Pyridylmethylbenzamidderivat der Formel (I) wie oben definiert und mindestens eine Verbindung (II) wie oben definiert umfassen, wobei das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) 1/1 bis 1/50, vorzugsweise 1/5 bis 1/25, stärker bevorzugt 1/10 bis 1/20, besonders bevorzugt 1/15, beträgt.

[0021] Das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) wird als Gewichtsverhältnis dieser beiden Verbindungen definiert. Das gleiche gilt für alle Verhältnisse von zwei chemischen Verbindungen, die im Folgenden im vorliegenden Text erwähnt werden, außer wenn eine andere Definition dieses Verhältnisses ausdrücklich angegeben ist.

[0022] Natürlich können diese fungiziden Zusammensetzungen eine einzelne Verbindung (I) oder mehrere einer solchen Verbindung und/oder eine einzelne Verbindung (II) oder mehrere solcher Verbindungen sowie eine oder mehrere weitere fungizide, herbizide, insektizide und/oder pflanzenwachstumsregulatorische Verbindungen aufweisen, je nach dem Verwendungszweck, für den sie bestimmt sind.

[0023] So können die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen außerdem zum Beispiel einen oder mehrere weitere fungizide Wirkstoffe aus der Gruppe Acibenzolar-S-methyl, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benomyl, Blastidicin-S, Bromuconazol, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carpropamid, Chlorothalonil, fungizide Zusammensetzungen auf Kupferbasis, Kupferderivate wie Kupferhydroxid und Kupferoxychlorid, Cyazofamid, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinyl, Dichloran, Diclocymet, Diethofencarb, Difenconazol, Diflutorim, Dimethomorph, Diniconazol, Discostrobin, Dodemorph, Dodin, Edifenphos, Epoxyconazol, Ethaboxam, Ethirimol, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenhexamid, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Ferimzon, Fluazinam, Fludioxonil, Flumetover, Fluquinconazol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Fopel, Furalaxyl, Furametpyr, Guazatin, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Iprobenphos, Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Mancozeb, Maneb, Mefenoxam, Mepanipyrim, Metalaxyl und seine enantiomeren Formen wie Metalaxyl-M, Metconazol, Zink-Metiram, Metominostrobin, Oxadixyl, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phtalid, Picoxystrobin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazol, Pyraclostrobin, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Simeconazol, Spiroxamin, Tebuconazol, Tetraconazol, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat, zum Beispiel Thiophanat-methyl, Thiram, Triadimefon, Triadimenol, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triticonazol, Valinamid-Derivate wie zum Beispiel, Iprovalicarb, Vinclozolin, Zineb und Zoxamid umfassen.

[0024] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren für die kurative oder präventive Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen an Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame (landwirtschaftlich

wirksame) sowie nicht phytotoxische Menge einer erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzung auf den Boden, auf dem die Pflanzen wachsen oder wachsen sollen, auf die Blätter und/oder die Früchte der Pflanzen oder auf das Saatgut der Pflanzen ausbringt.

[0025] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind insbesondere für die Bekämpfung des Echten Mehltaus der Rebe, von Echten Mehltaupilzen und Septoria-Erkrankungen von Nutzpflanzen wie Getreide, gartenbaulichen Nutzpflanzen (z. B. Gurke oder Erbse), Solanaceen wie der Kartoffel oder der Tomate, vorteilhaft.

[0026] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch für die Bekämpfung von weiteren phytopathogenen Krankheiten an Nutzpflanzen, die dem Fachmann, der über die Verbindungen der Formel (I) und der Formel (II) verfügt, wohlbekannt sind, verwendet werden.

[0027] Diese Zusammensetzungen verbessern allgemein deutlich die jeweiligen Einzelwirkungen der Verbindung (I) und der Verbindung (II) für eine gewisse Anzahl von Pilzen, die besonders in Nutzpflanzen schädlich sind, insbesondere bei der Rebe, ganz besonders beim Echten Mehltau der Rebe, wobei jedoch dabei keine Phytotoxizität gegenüber diesen Nutzpflanzen vorliegt. Daraus ergibt sich eine Verbesserung des Wirkungsspektrums und eine Möglichkeit, die jeweilige Dosis jedes verwendeten Wirkstoffs zu verringern, wobei das Letztgenannte aus Umweltgründen, die leicht verständlich sind, besonders wichtig ist.

[0028] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird das Verhältnis der Verbindung (I) und Verbindung (II) vorteilhaft so gewählt, daß eine synergistische Wirkung auftritt. Unter synergistischer Wirkung versteht man insbesondere diejenige, die von S. R. Colby definiert ist, und zwar in einem Artikel mit dem Titel „Berechnung von synergistischen und antagonistischen Reaktionen von Herbizidkombinationen“, der in der Zeitschrift Weeds, (1967), 15, Seiten 20–22 erschienen ist.

[0029] In diesem Artikel wird die Formel

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

verwendet, in der E die für die Kombination der beiden Fungizide in definierten Dosen (z. B. gleich x bzw. y) erwartete Hemmwirkung der Krankheit in Prozent bedeutet, X die für die Verbindung (I) in einer definierten Dosis (gleich x) beobachtete Hemmwirkung der Krankheit in Prozent bedeutet und Y die für die Verbindung (II) in einer definierten Dosis (gleich y) beobachtete Hemmwirkung der Krankheit in Prozent bedeutet. Wenn die für die Kombination beobachtete Hemmwirkung in Prozent größer als E ist, liegt eine synergistische Wirkung vor.

[0030] Unter synergistischer Wirkung versteht man auch die, die durch Anwendung der Methode von Tammes „Isoboles, a graphic representation of synergism in pesticides“, Netherlands Journal of Plant Pathology, 70(1964), Seiten 73–80, definiert ist.

[0031] Die oben angegeben Bereiche des Verhältnisses Verbindung (I) zu Verbindung (II) sind für den Erfindungsumfang in keiner Weise einschränkend, sondern werden vielmehr als Erläuterung angegeben, wobei der Fachmann durchaus zusätzliche Versuche durchführen kann, um andere Werte für das Verhältnis der Dosierungen dieser beiden Verbindungen, für die eine synergistische Wirkung beobachtet wird, zu finden.

[0032] So weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die die Verbindung (I) und die Verbindung (II) umfassen, äußerst bemerkenswerte synergistische Eigenschaften auf.

[0033] In einer Variante von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt das Verhältnis zwischen Verbindung (I) zu Verbindung (II) vorzugsweise 1/5 bis 1/30, vorzugsweise 1/10 bis 1/20.

[0034] Allgemein wurden bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gute Ergebnisse beobachtet, wenn das Verhältnis von Verbindung (I) zu Verbindung (II) gleich oder ungefähr 1/15 beträgt.

[0035] Die Erfindung umfaßt daher auch Verfahren zur Behandlung von Pflanzen gegen phytopathogene Krankheiten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß man eine Zusammensetzung, die mindestens eine Verbindung der Formel (I) zusammen mit mindestens einer Verbindung der Formel (II) enthält, ausbringt. Man kann entweder eine Zusammensetzung ausbringen, die die beiden Wirkstoffe enthält, oder zwei Zusammensetzungen, die jeweils einen der beiden Wirkstoffe enthalten, entweder zugleich oder nacheinander, so daß man den

Kombinationseffekt erhält, ausbringen.

[0036] Diese Zusammensetzungen enthalten nicht nur diejenigen Zusammensetzungen, die für die Ausbringung auf die zu behandelnde Kultur mit einem geeigneten Gerät, wie einem Spritzgerät, gebrauchsfertig sind, sondern auch die im Handel erhältlichen konzentrierten Zusammensetzungen, die vor der Ausbringung auf die Nutzpflanze verdünnt werden müssen.

[0037] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Bekämpfung von verschiedensten phytopathogenen Krankheiten an Nutzpflanzen, insbesondere Septoria-Krankheiten und Echten Mehltau, bereit. Diese Krankheiten können durch direkte Blattapplikation bekämpft werden.

[0038] Die vorliegende Erfindung stellt daher ein Verfahren für die kurative oder präventive Bekämpfung von phytopathogenen Krankheiten an Nutzpflanzen bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Nutzpflanze (zum Beispiel durch Ausbringung oder Verabreichung) mit einer wirksamen nichtphytotoxischen Menge einer wie oben definierten Kombination behandelt. Unter Behandlung der Nutzpflanze versteht man eine Ausbringung oder Verabreichung einer wie oben beschriebenen fungiziden Zusammensetzung auf die oberirdischen Teile der Nutzpflanzen oder auf den Boden, auf dem die Pflanzen wachsen, und die von einer phytopathogenen Krankheit, wie zum Beispiel dem Echten Mehltau oder Septoria befallen sind oder befallen werden können. Unter Behandlung der Nutzpflanze versteht man auch die Behandlung von Vermehrungsprodukten der Nutzpflanze, wie zum Beispiel Saatgut oder Knöllchen.

[0039] Die im folgenden beschriebenen Zusammensetzungen werden im allgemeinen für die Ausbringung auf wachsende Pflanzen oder auf Orte, auf denen Nutzpflanzen angebaut werden, oder auf die Umhüllung oder Pillierung von Saatgut verwendet.

[0040] Unter den Möglichkeiten, die sich für die Ausbringung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen, sind die Verwendung von Stäuben, Pulvern, Granulaten, Rauch oder Schäumen; oder in Form von feinteiligen Suspensionen oder Kapselsuspensionen der Zusammensetzungen zu nennen; für die Behandlungen des Bodens oder von Wurzeln mittels Flüssigtränkung, Stäuben, Granulaten, Rauch oder Schäumen; für die Anwendung auf Saatgut von Pflanzen die Verwendung von Stäuben oder flüssigen Brühen als Pillierungs- oder Umhüllungsmittel für das Saatgut.

[0041] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden auf eine geeignete Art und Weise auf das Pflanzenmaterial, insbesondere auf die von den phytopathogenen Pilzen befallenen Blätter, ausgebracht. Ein weiteres Verfahren zur Ausbringung von Verbindungen oder Zusammensetzungen gemäß der Erfindung ist die Zugabe einer Formulierung, die die Wirkstoffe enthält, zum Bewässerungswasser. Bei dieser Bewässerung kann es sich um eine Sprenklerbewässerung handeln.

[0042] Zu den Formulierungen, die sich für die Ausbringung von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen, zählen Formulierungen, die sich für die Anwendung in Form von z. B. Sprays, Pulvern, Granulaten, Nebeln, Schäumen, Emulsionen und sonstigen Formen eignen.

[0043] In der Praxis der Bekämpfung von phytopathogenen Krankheiten von Nutzpflanzen besteht ein Verfahren zum Beispiel darin, daß man auf die Pflanzen oder auf das Substrat, in dem sie wachsen, eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung ausbringt. Für solch ein Verfahren werden die Wirkstoffe im allgemeinen auf den Ort selbst, auf dem der Befall bekämpft werden soll, ausgebracht, und zwar in einer Wirkdosis von ungefähr 5 g bis ungefähr 5000 g Wirkstoffe insgesamt pro Hektar behandelten Ort. Unter Idealbedingungen kann man mit einer niedrigeren Dosis eine ausreichende Bekämpfungswirkung erzielen, je nach der Art des phytopathogenen Pilzes, der zu behandeln ist. Umgekehrt können ungünstige Klimabedingungen, Resistenzen oder sonstige Faktoren höhere Wirkstoffdosen erfordern.

[0044] Die wirksamen Aufwandmengen der bei der Erfindung verwendeten Kombinationen können innerhalb weiter Grenzen schwanken, insbesondere zum Beispiel je nach der Art der auszumerzenden phytopathogenen Pilze oder dem Befallsdruck der Pflanzen mit diesen Pilzen.

[0045] Die Optimaldosis hängt üblicherweise von mehreren Faktoren ab, zum Beispiel von der Art des zu behandelnden phytopathogenen Pilzes, der Art oder der Entwicklungsstufe der befallenen Pflanze, der Bestandesdichte oder auch der Aufwandmenge. Stärker bevorzugt beträgt eine wirksame Dosis von Wirkstoff (I) und Wirkstoff (II) ungefähr 5 g/ha bis ungefähr 2000 g/ha.

[0046] Für ihre Anwendung in der Praxis können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen allein verwendet werden oder auch vorteilhaft in Formulierungen, die den einen oder anderen Wirkstoff oder auch beide Wirkstoffe gemeinsam in Kombination bzw. zusammen mit einem oder mehreren weiteren verträglichen Bestandteilen, bei denen es sich zum Beispiel um feste oder flüssige Streckmittel/Verdünnungsmittel oder Füllstoffe, Hilfsstoffe, Tenside oder ähnliche handelt, die sich für den gewünschten Verwendungszweck eignen und die für landwirtschaftliche Anwendungen annehmbar sind, enthalten, verwendet werden. Bei den Formulierungen kann es sich um beliebige fachbekannte Formulierungen handeln, die sich für die Anwendung in beliebigen Arten von Beständen oder Kulturen eignen. Diese Formulierungen, die auf beliebige fachbekannte Weise hergestellt werden können, sind ebenfalls Bestandteil der Erfindung.

[0047] Die Formulierungen können auch andere Arten von Bestandteilen, wie Schutzkolloide, Haftmittel, Verdickungsmittel, Thixotropierungsmittel, Penetrationsförderer, Spritzöle, Stabilisierungsmittel, Konservierungsmittel (insbesondere Mittel gegen Schimmelpilze), Sequestriermittel oder sonstige, sowie weitere Wirkstoffe, von denen bekannt ist, daß sie über pestizide (insbesondere fungizide, insektizide, akarizide, nematizide) Eigenschaften verfügen oder über Wachstumsregulatoreigenschaften für Pflanzen verfügen, enthalten. Allgemeiner ausgedrückt können die bei der Erfindung verwendeten Verbindungen mit allen festen oder flüssigen Zusatzstoffen, die üblicherweise in der Formulierungstechnik verwendet werden, kombiniert werden.

[0048] Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen üblicherweise eine oder mehrere erfindungsgemäße Zusammensetzungen in einer Menge von ungefähr 0,05 (Gewichts-) % bis ungefähr 99 (Gewichts-) %, einen oder mehrere feste oder flüssige Füllstoffe in einer Menge von ungefähr 1 % bis ungefähr 95 %, sowie gegebenenfalls eine oder mehrere weitere verträgliche Verbindungen, wie Tenside oder sonstige, in einer Menge von ungefähr 0,1 % bis 50 %.

[0049] In der vorliegenden Beschreibung bedeutet der Begriff „Füllstoff“ einen organischen oder anorganischen, natürlichen oder synthetischen Bestandteil, mit dem die Wirkbestandteile zusammengegeben werden, um die Ausbringung auf z. B. Pflanzen, Saatgut oder den Boden zu erleichtern. Dieser Füllstoff ist daher im allgemeinen inert und muß annehmbar sein (zum Beispiel für landwirtschaftliche Verwendungen, insbesondere für die Behandlung von Pflanzen).

[0050] Der Füllstoff kann ein Feststoff sein, zum Beispiel Tone, natürliche oder synthetische Silikate, Silika, Harze, Wachse, feste Düngemittel (zum Beispiel Ammoniumsalze), natürliche Bodenmineralien wie Kaoline, Tone, Talg, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit, Bentonit oder Diatomeenerden, oder synthetische Mineralien wie Silika, Alumina oder Silikate, insbesondere Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate. Bei den festen Streckmitteln, die sich für Granulate eignen, handelt es sich um folgende: zerkleinerte oder gebrochene natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolit und Dolomit; synthetische Granulate aus anorganischen oder organischen Mehlen; Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben, Maislieschen oder Tabakstengel; Kieselguhr, dreibasisches Calciumphosphat, Korkpulver oder adsorbierender Ruß; Polymere (wasserlöslich), Harze, Wachse; oder feste Düngemittel. Solche Zusammensetzungen können gewünschtenfalls ein oder mehrere verträgliche Mittel als Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren oder Farbstoffe enthalten, die, falls sie in festem Zustand vorliegen ebenfalls als Streckmittel dienen können.

[0051] Bei den Streckmitteln kann es sich auch um Flüssigkeiten handeln, zum Beispiel um: Wasser, Alkohole, insbesondere Butanol oder Glycol, sowie ihre Ether oder Ester, insbesondere Methylglycolacetat; Ketone, insbesondere Aceton, Cyclohexanon, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Isophoron; Erdölfraktionen wie paraffinische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Xylole oder Alkyl-naphthaline; mineralische oder pflanzliche Öle; aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe, insbesondere Trichlorethan oder Methylenchlorid; aromatische Chlorkohlenwasserstoffe, insbesondere Chlorbenzole; wasserlösliche oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon; N-Octylpyrrolidon, verflüssigte Gase; und andere, entweder getrennt oder in Form einer Mischung.

[0052] Bei dem Tensid kann es sich um einen Emulgator, ein Dispergiermittel oder um ein Netzmittel des ionischen oder nichtionischen Typs oder um eine Mischung dieser Tenside handeln. Unter diesen verwendet man zum Beispiel Salze von Polyacrylsäuren Salze von Ligninsulfonsäuren, Salze von Phenolsulfonsäuren oder Naphthalisulfonsäuren, Polykondensate von Ethylenoxid mit Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettestern oder Fettaminen, substituierte Phenole (insbesondere Alkylphenole oder Arylphenole), Sulfobernsteinsäureestersalze, Taurinderivate (insbesondere Alkyltaurate), Phosphorsäureester von Alkoholen oder von Polykondensaten von Ethylenoxid mit Phenolen, Ester von Fettsäuren mit Polyolen, oder funktionelle Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphatderivate der obengenannten Verbindungen. Das Vorhandensein von mindestens einem

Tensid ist im allgemeinen dann wesentlich, wenn die Wirkstoffe und/oder der inerte Füllstoff nur wenig oder gar nicht wasserlöslich sind und wenn es sich bei dem Streckmittel der genannten auszubringenden Zusammensetzung um Wasser handelt.

[0053] Die erfindungsgemäßen Formulierungen können weiterhin sonstige Zusatzstoffe wie Haftmittel oder Farbstoffe enthalten. Haftmittel wie Carboxymethylzellulose oder synthetische oder natürliche Polymere in Form von Pulvern oder Granulaten oder Matrices wie Gummi arabicum, Latex, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat, natürliche Phospholipide, wie Cephaline oder Lecithine, oder synthetische Phospholipide können in den Formulierungen verwendet werden. Färbemittel wie anorganische Pigmente, wie zum Beispiel Eisenoxide, Titanoxide, Preußischblau, organische Farbstoffe wie Alizarinfarbstoffe, Azofarbstoffe oder Metallphthalocyaninfarbstoffe, oder Spurenelemente wie Salze des Eisens, Mangans, Bors, Kupfers, Kobalts, Molybdäns oder Zinks können verwendet werden.

[0054] Die Formulierungen, die die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten und die für die Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen von Nutzpflanzen verwendet werden, können auch Stabilisatoren, sonstige Fungizide, Insektizide, Acarizide, Nematizide, Anthelmintika oder Kokzidiostatika, Bakterizide, Lockmittel oder „Repellents“ oder Pheromone für Arthropoden oder Wirbeltiere, Desodorierungsmittel, Aromastoffe oder Färbemittel enthalten.

[0055] Diese können je nach Bedarf zur Verbesserung der Stärke, der Wirkdauer, der Sicherheit, des Wirkungsspektrums für die phytopathogenen Pilze von Kulturen verwendet werden, oder um der Zusammensetzung sonstige Funktionen, die für die behandelten Oberflächen nützlich sind, zu verleihen.

[0056] Für ihre Verwendung in der Landwirtschaft werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen daher in Form von verschiedenen festen oder flüssigen Formen formuliert.

[0057] Als feste Formulierungen sind zu nennen: Stäubemittel für das Verstäuben (bei denen der Wirkstoffgehalt bis zu 100% betragen kann) und Granulate, insbesondere diejenigen, die durch Extrusion, Versprühen, Kompaktierung, Imprägnierung eines granulierten Trägers oder durch Granulieren eines Pulvers (wobei in den letztgenannten Fällen der Wirkstoffgehalt in diesem Granulat zwischen 0,5 und 80% liegt) erhalten werden.

[0058] Die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen können auch in Form von Stäubemitteln für das Verstäuben verwendet werden; man kann auch Formulierungen, die 50 g Wirkstoffe und 950 g Talg enthalten, verwenden; man kann auch Formulierungen, die 20 g Wirkstoffe, 10 g feinteilige Silika und 970 g Talg enthalten, verwenden; man mischt und vermahlt diese Bestandteile und bringt die Mischung durch verstäuben aus.

[0059] Als flüssige Formulierungen oder Formulierungen die zur Herstellung von Zusammensetzungen, die bei der Ausbringung flüssig sind, dienen sollen, sind zu nennen: Lösungen, insbesondere wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate, netzbare Pulver (oder Spritzpulver).

[0060] Die Suspensionskonzentrate, die durch Verspritzen ausgebracht werden, werden so hergestellt, daß man ein stabiles flüssiges Produkt erhält, das sich nicht absetzt und daß zu einer guten biologischen Verfügbarkeit des Wirkstoffs bzw. der Wirkstoffe führt. Diese Suspensionen enthalten üblicherweise 5% bis 75%, vorzugsweise 10% bis 25%, Wirkstoffe, 0,5 bis 75%, vorzugsweise 5% bis 50%, Tenside, 0 bis 10% geeignete Zusatzstoffe wie Verdickungsmittel organischen oder mineralischen Ursprungs, Entschäumer, Korrosionshemmstoffe, Haftmittel, Konservierungsmittel, wie zum Beispiel Proxel GXL®, Gefrierschutzmittel sowie als Träger Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der die Wirkstoffe wenig oder nicht löslich sind: Gewisse organische Feststoffe oder Mineralsalze können in dem Träger gelöst sein, um das Verhindern von Sedimentation zu unterstützen oder als Gefrierschutzmittel für das Wasser zu dienen. In gewissen Fällen, insbesondere in Formulierungen, die für die Saatgutbehandlung bestimmt sind, können ein oder mehrere Farbstoffe hinzugefügt werden.

[0061] Für Blattanwendungen ist die Wahl der Tenside äußerst wichtig, um eine gut biologische Verfügbarkeit des Wirkstoffs bzw. der Wirkstoffe zu gewährleisten; so verwendet man vorzugsweise eine Kombination aus einem Tensid mit hydrophilem Charakter (HLB > 10) und einem Tensid mit lipophilem Charakter (HLB < 5). Solche Tensidkombinationen sind zum Beispiel in der nicht vorveröffentlichten französischen Patentanmeldung Nr. 00 04015 beschrieben.

[0062] Als Beispiel folgen nun 3 mögliche Formulierungen vom Typ der Suspensionskonzentrate, die sich für verschiedene Kulturpflanzen eignen:

Beispiel SC1 (in g/kg)

[0063] Dieses Beispiel ist eher für einkeimblättrige Kulturpflanzen (Getreide, Reis usw.) geeignet.

– Wirkstoffe	150
– Hydrophiles Tensid (z. B. Rhodasurf 860P)	300
– Lipophiles Tensid (z. B. Plurafac LF 700)	150
– Ethoxyliertes Tristyrylphenolphosphat	50
– Antischaummittel	5
– Propylenglykol	30
– Aerosil 200	20
– Attagel 50	40
– Wasser (ad 1 kg)	255

Beispiel SC2 (in g/kg)

[0064] Dieses Beispiel ist eher für zweikeimblättrige Kulturen (Rebe, Obstbaum usw.) geeignet.

– Wirkstoffe	150
– Hydrophiles Tensid (z. B. Rhodasurf 860P)	150
– Ethoxyliertes Tristyrylphenolphosphat	50
– Antischaummittel	5
– Propylenglykol	30
– Aerosil 200	20
– Attagel 50	40
– Wasser (ad 1 kg)	555

Beispiel SC3 (in g/kg)

[0065] Dieses Beispiel ist spezifischer für die Saatgutbehandlung geeignet.

– Wirkstoffe	50
– Hydrophiles Tensid (z. B. Rhodasurf 860P)	5
– Ethoxyliertes Tristyrylphenolphosphat	15
– Antischaummittel	1
– Propylenglykol	30
– Farbstoff	20
– Rhodopol G	1,5
– Proxel GXL	1,5
– Wasser (ad 1 kg)	876

[0066] Zur Herstellung dieser Formulierungen geht man vorzugsweise folgendermaßen vor:

[0067] Mit einem Turborührer mischt man die erforderliche Menge Wasser mit den gewählten Tensiden (hydrophiles Tensid + lipophiles Tensid + ethoxyliertes Tristyrylphenolphosphat); nach dem Homogenisieren mischt man dann die weiteren Bestandteile der Rezeptur, außer den Wirkstoffen.

[0068] Anschließend werden die Wirkstoffe sowie gegebenenfalls das mineralische Verdickungsmittel (Aerosil 200 und Attagel 50) zugegeben, wodurch man zu einem Medium mit zäher Konsistenz gelangt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend mittels einer Hochgeschwindigkeits-Turbomischermühle und dann einer Kugelmühle gemahlen, bis man zu einem D50-Wert im Bereich von 1 bis 3 µm und einem D90-Wert zwischen 3 und 8 µm gelangt.

[0069] Wird kein mineralisches Verdickungsmittel verwendet, so gibt man anschließend das natürliche Verdickungsmittel (Rhodopol G) zu und rührt, bis man zu einer geeigneten Viskosität gelangt.

[0070] Die Spritzpulver (auch netzbare Pulver) werden üblicherweise so hergestellt, daß sie 20% bis 95% Wirkstoffe enthalten; sie enthalten üblicherweise außer dem festen Träger 0% bis 30% Netzmittel, 3% bis 20%

Dispergiermittel und erforderlichenfalls 0,1% bis 10% an einem oder mehreren Stabilisatoren und/oder sonstigen Zusatzstoffen wie Penetrationsförderern, Haftmitteln, Antibackmitteln, Farbstoffen usw.

[0071] Zur Herstellung der netzbaren Pulver oder Spritzpulver mischt man die Wirkstoffe innig mit den weiteren Substanzen in geeigneten Mischern und mahlt mit Mühlen oder sonstigen geeigneten Brechmaschinen. Man erhält Spritzpulver mit vorteilhafter Netzbarkeit und Suspendierbarkeit; man kann sie mit Wasser in jeder gewünschten Konzentration suspendieren, und solche Suspensionen eignen sich sehr vorteilhaft insbesondere für die Ausbringung auf z. B. die Blätter von Pflanzen oder auf Saatgut.

[0072] Es folgen nun beispielhaft verschiedene Spritzpulverzusammensetzungen (oder Zusammensetzungen für netzbare Pulver):

Beispiel WP1

– Wirkstoffe	50%
– Ethoxylierter Fettalkohol (Netzmittel)	2,5%
– Ethoxyliertes Phenylethylphenol (Dispergiermittel)	5%
– Kreide (inertem Träger)	42,5%

Beispiel WP2

– Wirkstoffe	10%
– Mit 8 bis 10 Ethylenoxid ethoxylierter verzweigter synthetischer C13-Oxoalkohol (Netzmittel)	0,75%
– Neutrales Calciumligninsulfonat (Dispergiermittel)	12%
– Calciumcarbonat (inertem Füllstoff)	ad 100%

Beispiel WP3

[0073] Dieses Spritzpulver enthält die gleichen Bestandteile wie im Beispiel oben in folgenden Anteilen:

– Wirkstoffe	75%
– Netzmittel	1,50%
– Dispergiermittel	8%
– Calciumcarbonat (inertem Füllstoff)	ad 100%

Beispiel WP4

– Wirkstoffe	90%
– Ethoxylierter Fettalkohol (Netzmittel)	4%
– Ethoxyliertes Phenylethylphenol (Dispergiermittel)	6%

Beispiel WP5

– Wirkstoffe	50%
– Mischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden (Netzmittel)	2,5%
– Natriumligninsulfonat (Dispergiermittel)	5%
– Kaolinton (inertem Träger)	42,5%

[0074] Der allgemeine Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung umfaßt auch die wäßrigen Emulsionen und Dispersionen, z. B. die Zusammensetzungen, die dadurch erhalten werden, daß man ein erfindungsgemäßes Spritzpulver mit Wasser verdünnt. Bei den Emulsionen kann es sich um den Wasser-in-Öl-Typ oder den Öl-in-Wasser-Typ handeln; sie können eine dicke Konsistenz wie „Mayonnaise“ aufweisen.

[0075] Die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen, die in Form von wasserdispergierbarem Granulat formuliert werden können, fallen ebenfalls unter den Schutzzumfang der Erfindung. Dieses dispergierbare Granulat, das eine scheinbare Dichte von im allgemeinen zwischen ungefähr 0,3 und 0,6 aufweist, weist im allgemeinen eine Teilchenabmessung zwischen ungefähr 150 und 2000, vorzugsweise 300 und 1500, Mikrometern auf.

[0076] Der Wirkstoffgehalt dieses Granulats liegt im allgemeinen zwischen ungefähr 1% und 90%, vorzugsweise zwischen 25% und 90%. Der Rest des Granulats besteht im wesentlichen aus einem festen Füllstoff sowie gegebenenfalls aus Tensidhilfsstoffen, die dem Granulat Eigenschaften der Dispergierbarkeit in Wasser verleihen. Dieses Granulat kann im wesentlichen je nachdem, ob der gewählte Füllstoff wasserlöslich ist oder nicht, zu zwei unterschiedlichen Typen gehören. Ist der Füllstoff wasserlöslich, so kann dieser mineralisch oder vorzugsweise organisch sein. Ausgezeichnete Ergebnisse werden mit Harnstoff erhalten. Ein unlöslicher Füllstoff ist vorzugsweise mineralisch, wie z. B. Kaolin oder Bentonit. In diesem Fall wird er vorteilhaft von Tensiden begleitet (im Verhältnis 2 bis 20 Gew.-% des Granulats), von denen über die Hälfte z. B. aus mindestens einem Dispergiermittel, das im wesentlichen anionisch ist, wie ein Alkali- oder Erdalkalipolynaphthalinsulfonat oder ein Alkali- oder Erdalkaliligninsulfonat besteht und der Rest sich aus nichtionischen oder anionischen Netzmitteln wie einem Alkali- oder Erdalkalialkylnaphthalinsulfonat zusammensetzt. Außerdem können weitere Zusatzstoffe wie Antischaummittel zugegeben werden, dies ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

[0077] Das erfindungsgemäße Granulat kann dadurch hergestellt werden, daß man die erforderlichen Bestandteile mischt und anschließend nach verschiedenen Verfahren, die als solche bekannt sind, granuliert (Granulierapparat, Wirbelbett, Sprühapparat, Extrusion usw.). Das Verfahren endet im allgemeinen mit einem Brechvorgang, an den sich ein Siebvorgang auf die in den obenerwähnten Bereichen gewählte Teilchengröße anschließt. Man kann auch ein wie oben erhaltenes Granulat verwenden, das anschließend mit einer wirkstoffhaltigen Zusammensetzung imprägniert wird.

[0078] Vorzugsweise wird es durch Extrusion hergestellt, wobei man wie in den folgenden Beispielen angegeben vorgeht.

Beispiel DG1: Dispergierbares Granulat

[0079] In einem Mischgerät werden 90 Gew.-% Wirkstoffe und 10% Harnstoffperlen gemischt. Die Mischung wird anschließend in einem Stachelwalzenbrecher gebrochen. Man erhält ein Pulver, das mit ungefähr 8 Gew.-% Wasser angefeuchtet wird. Das feuchte Pulver wird in einem Lochwalzenextruder extrudiert. Man gelangt zu einem Granulat, das getrocknet und anschließend gebrochen und gesiebt wird, so daß man jeweils nur Granulat mit einer Abmessung zwischen 150 und 2000 Mikrometern gewinnt.

Beispiel DG2: Dispergierbares Granulat

[0080] In einem Mischer werden die folgenden Bestandteile vermischt:

– Wirkstoffe	75%
– Netzmittel (Natriumalkylnaphthalinsulfonat)	2%
– Dispergiermittel (Polynatriumnaphthalinsulfonat)	8%
– Wasserunlöslicher inerter Füllstoff (Kaolin)	15%

[0081] Diese Mischung wird in Gegenwart von Wasser im Wirbelbett granuliert und anschließend getrocknet, gebrochen und gesiebt, so daß man zu Granulat mit Abmessungen zwischen 0,15 und 0,80 mm gelangt.

[0082] Dieses Granulat kann allein oder in Wasser gelöst oder dispergiert verwendet werden, um zu der gewünschten Aufwandmenge zu gelangen. Es kann auch zur Herstellung von Zusammensetzungen mit weiteren Wirkstoffen, insbesondere Fungiziden, verwendet werden, wobei letztere in Form von Spritzpulvern oder Granulat oder wäßrigen Suspensionen vorliegen.

[0083] Die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen enthalten üblicherweise 0,5 bis 95% Kombination von Verbindung (I) und Verbindung (II). Es kann sich um die konzentrierte Komposition, also um das Handelsprodukt, bei dem Verbindung (I) und Verbindung (II) kombiniert sind, handeln; es kann sich jedoch auch um die verdünnte Zusammensetzung handeln, die für die Ausbringung auf die zu behandelnden Kulturpflanzen gebrauchsfertig ist. Im letzteren Fall kann die Verdünnung mit Wasser entweder mit einer im Handel erhältlichen konzentrierten Zusammensetzung, die Verbindung (I) und Verbindung (II) enthält, durchgeführt werden (diese Mischung wird auf englisch als „readymix“ bezeichnet) oder mit Hilfe der vor Ort hergestellten Mischung (die auf englisch „tank mix“ bezeichnet wird) von zwei handelsüblichen konzentrierten Zusammensetzungen, die jeweils die Verbindung (I) bzw. die Verbindung (II) enthalten.

[0084] Schließlich betrifft die Erfindung ein Verfahren für die kurative oder präventative Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen an Kulturpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame sowie nichtphyto-

toxische Menge einer erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzung auf die zu behandelnden Pflanzen ausbringt.

[0085] Bei den phytopathogenen Pilzen in Kulturpflanzen, die mit diesem Verfahren bekämpft werden können, handelt es sich insbesondere um:

- die Gruppe der Oomyceten:
 - der Gattung *Phytophthora*, wie *Phytophthora infestans* (*Phytophthora*-Krankheit der Solanaceen, insbesondere die Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel und die Krautfäule der Tomate),
 - der Familie der Peronosporaceen, insbesondere *Plasmopara viticola* (Falscher Mehltau der Rebe), *Plasmopara halstedii* (Falscher Mehltau der Sonnenblume), *Pseudoperonospora* sp (insbesondere der Falsche Mehltau der Gurkengewächse oder des Hopfens), *Bremia lactucae* (Falscher Mehltau des Salats), *Peronospora tabacina* (Blauschimmel des Tabaks), *Peronospora parasitica* (Falscher Mehltau der Kreuzblütler), *Peronospora viciae* (Falscher Mehltau der Erbse), *Peronospora destructor* (Falscher Mehltau der Zwiebel);
- die Gruppe der Adelomyceten:
 - der Gattung *Alternaria*, z. B. *Alternaria solani* (*Alternaria*-Krankheit der Solanaceen, insbesondere Blattfleckenkrankheit der Tomate und Dürrefleckenkrankheit der Kartoffel),
 - der Gattung *Guignardia*, insbesondere *Guignardia bidwelli* (Schwarzfäule der Traube),
 - der Gattung *Oidium*, z. B. *Echter Mehltau der Rebe* (*Uncinula necator*), *Echter Mehltau der Leguminosen*, z. B. *Erysiphe polygoni* (Bohnenmehltau), *Leveillula taurica*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuligena* (*Echter Mehltau der Gurkengewächse*, *Echter Mehltau der Korbblütler*, *Echter Mehltau der Tomate*), *Erysiphe communis* (*Echter Mehltau der Rübe oder des Kohls*), *Erysiphe pisi* (*Echter Mehltau der Erbse und der Luzerne*), *Erysiphe polyphaga* (*Echter Mehltau der Bohne und der Gurke*), *Erysiphe umbelliferarum* (*Umbelliferenmehltau*, insbesondere *Echter Mehltau der Karotte*), *Sphaerotheca humuli* (*Hopfenmehltau*);
- die Gruppe der Bodenpilze:
 - der Gattung *Pythium* sp.,
 - der Gattung *Aphanomyces* sp., insbesondere *Aphanomyces euteiches* (*Wurzelfäule der Erbse*), *Aphanomyces cochlidioides* (*Rübenwurzelbrand*).

[0086] Unter dem Ausdruck "man bringt ... auf die zu behandelnden Pflanzen aus" versteht man im vorliegenden Zusammenhang, daß die erfindungsgemäßen fungiziden Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Behandlungsverfahren ausgebracht werden können, wie z. B.

- Versprühen einer Flüssigkeit, die eine dieser Zusammensetzungen enthält, auf die oberirdischen Teile dieser Pflanzen,
- Stäuben, Einarbeiten von Granulat oder von Pulvern in den Boden, Gießen um die Pflanzen, sowie im Fall von Bäumen Injizieren oder Bestreichen,
- die Beschichtung oder Umhüllung von Saatgut dieser Pflanzen mit Hilfe einer Brühe, die eine dieser Zusammensetzungen enthält.

[0087] Das bevorzugte Behandlungsverfahren ist das Versprühen einer Flüssigkeit auf die oberirdischen Teile der zu behandelnden Kulturpflanzen.

[0088] Die folgenden Beispiele dienen ausschließlich der Erläuterung der Erfindung und sollen diese auf keinerlei Weise einschränken.

Beispiel: Prüfung einer Zusammensetzung gegen den Falschen Mehltau der Rebe (*Plasmopara viticola*; Präventativwirkung)

Protokoll

[0089] Rebenpflanzen der Sorte Chardonnay werden auf Sandboden in Plastiktöpfen gezogen, und zwar eine Pflanze pro Topf. Im Alter von zwei Monaten (es sind 6 bis 7 Blätter entwickelt) werden die Pflanzen mit der Verbindung (I) und der Verbindung (II) gespritzt, und zwar entweder allein oder als Mischung.

[0090] Die fungiziden Wirkstoffe werden in einer Aufwandmenge von 500 Litern/ha ausgebracht, sei es allein oder in Form einer Mischung.

[0091] Die untersuchten Verhältnisse zwischen Verbindung (I) und Verbindung (II) betragen 1/10, 1/15 und 1/20.

[0092] Drei Tage nach der Behandlung wird jede Pflanze durch Sprühen einer wäßrigen Suspension von

Plasmopara viticola-Sporangien, die von kontaminierten Blättern stammen, inokuliert. Die Sporenkonzentration beträgt ungefähr 100000 Einheiten pro ml. Nach der Kontamination werden die Pflanzen zwei Tage bei 18°C in gesättigter Atmosphäre und anschließend 5 Tage bei ungefähr 20°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90–100% inkubiert.

[0093] Sieben Tage nach der Kontamination werden die Symptome als Befall der Unterseite von Blättern die infiziert sind im Vergleich zu den Pflanzen, die unbehandelt, jedoch kontaminiert sind, ausgewertet.

[0094] Die Wirksamkeit der Behandlung wird mit der Abbott-Formel unten berechnet:

$$\text{Wirksamkeit} = \frac{(\text{Unbehandelt}) - \text{Behandelt}}{\text{Unbehandelt}} \times 100$$

Berechnung und Analyse

[0095] Diejenigen Fungizidkonzentrationen, allein oder als Mischung, die für jede Komponente in dem entsprechenden Test zu 50%, 70% oder 90% Wirksamkeit führen, werden aufgrund des Modells der Dosis-Wirkungs-S-Kurve und ihren entsprechenden Konfidenzintervallen bestimmt. Die Ergebnisse werden mit dem Tammes- oder Colby-Modell untersucht.

Prüfung von Verbindung (Ia) und Verbindung (IIa)

	Konzentration (mg/l)	Wirksamkeit %	Synergismus (Colby)
Verbindung (Ia)	10	77	–
	100	100	–
Verbindung (IIa)	70	0	–
	105	0	–
	140	0	–
	700	4	–
	1050	50	–
	1400	52	–
Verbindung (Ia) + Verbindung (IIa) 1/10	10 + 70	76	–1
	100 + 700	100	0
Verbindung (Ia) + Verbindung (IIa) 1/15	10 + 105	98	21
	100 + 1050	100	0
Verbindung (Ia) + Verbindung (IIa) 1/20	10 + 140	92	15
	100 + 1400	100	0

Unbehandelte Kontrolle: Sporulation auf 52% der Oberfläche

[0096] Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die die Verbindung (Ia) und die Verbindung (IIa) im Verhältnis 1/15 in Konzentrationen von 10 bzw. 105 g/l enthalten, lassen sich die Wirkstoff-Aufwandmengen zur Erzielung einer ausgezeichneten Wirksamkeit beträchtlich reduzieren. Die gleichen Zusammensetzungen in den gleichen Aufwandmengen weisen starken Synergismus auf.

Prüfung von Verbindung (Ia) und Verbindung (IIb)

	Konzentration (mg/l)	Wirksamkeit %	Synergismus (Colby)
Verbindung (Ia)	10	77	–
	100	100	–
Verbindung (IIb)	100	0	–
	150	0	–
	200	0	–
	1000	46	–
	1500	60	–
	2000	81	–
Verbindung (Ia) + Verbindung (IIb) 1/10	10 + 100	92	15
	100 + 1000	100	0
Verbindung (Ia) + Verbindung (IIb) 1/15	10 + 150	100	23
	100 + 1500	100	0
Verbindung (Ia) + Verbindung (IIb) 1/20	10 + 200	98	12
	100 + 2000	100	0

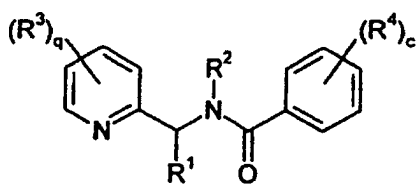
Unbehandelte Kontrolle: Sporulation auf 52% der Oberfläche

[0097] Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die die Verbindung (Ia) und die Verbindung (IIb) im Verhältnis 1/15 in Konzentrationen von 10 bzw. 105 g/l enthalten, lassen sich die Wirkstoff-Aufwandmengen zur Erzielung einer ausgezeichneten Wirksamkeit beträchtlich reduzieren. Die gleichen Zusammensetzungen in den gleichen Aufwandmengen weisen starken Synergismus auf.

Patentansprüche

1. Fungizide Zusammensetzungen, die

a) mindestens ein Pyridylmethylbenzamidderivat der Formel (I),



(I)

in der

- R¹ aus der Reihe Wasserstoffatom, gegebenenfalls substituierter Alkylrest und gegebenenfalls substituierter Acylrest stammt;
 - R² aus der Reihe Wasserstoffatom und gegebenenfalls substituierter Alkylrest stammt;
 - R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Hydroxyrest, Cyano-rest, Nitrorest, -SF₅-Rest, Trialkylsilylrest, gegebenenfalls substituierter Aminorest, Acylrest sowie eine Gruppe E, OE oder SE, in der E aus der Reihe Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl- und Hetero-cyclylrest, die jeweils gegebenenfalls substituiert sein können, stammt, stammen;
 - c 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet;
 - q 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet;
- sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tau-tomere und Säure- oder Basenadditionssalze;

und

b) mindestens eine Verbindung (II), bei der es sich um ein Derivat der phosphorigen Säure oder um die phosphorige Säure selbst sowie die Alkalisalze, Erdalkalisalze oder Metallsalze dieser Säuren handelt, umfassen.

2. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (I) eine der folgenden Eigenschaften aufweist, und zwar allein oder in Kombination:

- R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Wasserstoffatom und gegebenenfalls substituierter Alkylrest;
- R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Hydroxyrest, Nitrorest, gegebenenfalls substituierter Aminorest, Acylrest, sowie eine Gruppe E, OE oder SE, in der E aus der Reihe Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl- und Heterocyclylrest, die jeweils gegebenenfalls substituiert sein können, stammt;

- c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;

- q 0, 1, 2 oder 3 bedeutet;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

3. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (I) eine der folgenden Eigenschaften aufweist, und zwar allein oder in Kombination:

- R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Wasserstoffatom und Methyl- oder Ethylrest;

- R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Nitrorest, gegebenenfalls substituierter Aminorest, sowie Alkyl-, Cycloalkyl-, Phenyl- und Heterocyclylrest, die jeweils gegebenenfalls substituiert sein können;

- c bedeutet 1 oder 2;

- q bedeutet 1 oder 2;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

4. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (I) eine der folgenden Eigenschaften aufweist:

- R¹ und R² bedeuten jeweils das Wasserstoffatom;

- R³ und R⁴, die gleich oder verschieden sind, stammen unabhängig aus der Reihe Halogenatom, Nitrorest, Alkylrest und Trifluormethylrest;

- c und q bedeuten unabhängig voneinander 2;

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren optischen und/oder geometrischen Isomere, Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

5. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) aus der Reihe

- 2,6-Dichlor-N-[[3-chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]benzamid,

- N-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]-2-fluor-6-nitrobenzamid

und

- N-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]-2-methyl-6-nitrobenzamid

stammt,

sowie gegebenenfalls ihre landwirtschaftlich annehmbaren Tautomere und Säure- oder Basenadditionssalze.

6. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (II) aus der Reihe phosphorige Säure und Fosetyl-Al stammt.

7. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (I) aus der Reihe 2,6-Dichlor-N-[[3-chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]benzamid, N-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]-2-fluor-6-nitrobenzamid und N-[[3-Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]-2-methyl-6-nitrobenzamid stammt und die Verbindung (II) aus der Reihe phosphorige Säure und Fosetyl-Al stammt.

8. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung (I) um 2,6-Dichlor-N-[[3-chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]methyl]benzamid und bei der Verbindung (II) um Fosetyl-Al oder phosphorige Säure handelt.

9. Fungizide Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel (I) und mindestens eine Verbindung (II) umfassen, wobei das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) 1/1 bis 1/50 beträgt.
10. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) 1/5 bis 1/25 beträgt.
11. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) 1/10 bis 1/20 beträgt.
12. Fungizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) so gewählt wird, daß eine synergistische Wirkung auftritt.
13. Synergistische fungizide Zusammensetzungen nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) 1/10 bis 1/20 beträgt.
14. Synergistische fungizide Zusammensetzungen nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Verbindung (I)/Verbindung (II) gleich oder ungefähr 1/15 beträgt.
15. Fungizide Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Verbindungen (I) und (II) einen landwirtschaftlich annehmbaren inerten Träger sowie gegebenenfalls ein landwirtschaftlich annehmbares Tensid umfassen.
16. Fungizide Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 99% der Kombination aus Verbindung (I) und Verbindung (II) umfassen.
17. Verfahren für die kurative oder präventative Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen an Nutzpflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame (landwirtschaftlich wirksame) sowie nicht phytotoxische Menge einer fungiziden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16 auf den Boden, auf dem die Pflanzen wachsen oder wachsen sollen, auf die Blätter und/oder die Früchte der Pflanzen oder auf das Saatgut der Pflanzen ausbringt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die fungizide Zusammensetzung durch Spritzen einer Flüssigkeit auf die oberirdischen Teile von zu behandelnden Kulturen ausgebracht wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an fungizider Zusammensetzung einer Dosis an Verbindung (I) und an Verbindung (II) von zwischen ungefähr 5 und ungefähr 2000 g/ha entspricht.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der behandelten Nutzpflanze um die Rebe handelt.
21. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem behandelten phytopathogenen Pilz um den Echten Mehltau der Rebe handelt.
22. Produkt, das eine Verbindung der Formel (I) und eine Verbindung der Formel (II) als Kombinationspräparat für die gleichzeitige, getrennte oder aufeinanderfolgende Verwendung bei der Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen von Nutzpflanzen an einem Ort umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen