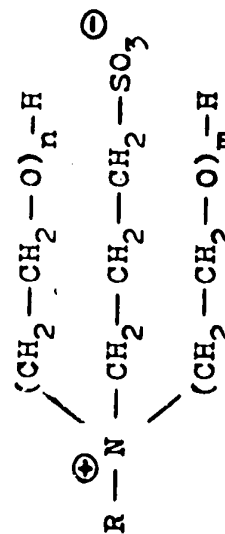


In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 312 243 7	(22)	15.01.88	(44)	31.05.89
(71)	Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Stahnsdorfer Damm 81, Kleinmachnow, 1532, DD				
(72)	Banasiak, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seibt, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lyr, Horst, Prof. Dr. sc., DD				
(54)	Mikroemulsionssysteme zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte				

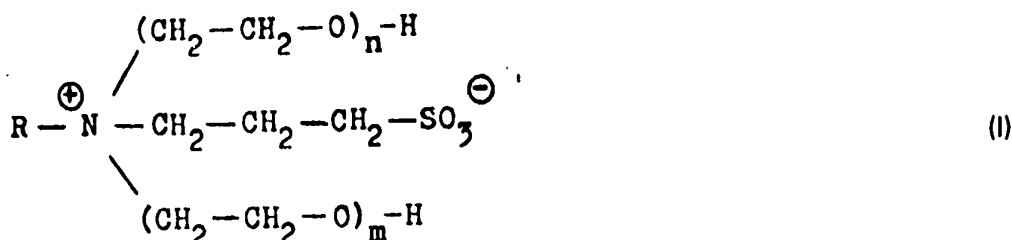
(I)

(57) Die Erfindung betrifft Mikroemulsionssysteme zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte, die zur Bekämpfung von unerwünschten oder schädigenden Mikroorganismen im Pflanzen- und Vorratsschutz, auf dem Hygienesektor oder im Materialschutz eingesetzt werden können. Die Mikroemulsionssysteme enthalten 80 bis 95 Ma.-% 2-Ethylhex-2-en-1-al, 3 bis 10 Ma.-% n-Butyl-amin-Salz der Ölsäure, 0,2 bis 3 Ma.-% eines Gemisches aus 50 bis 100 Ma.-% eines N-Alkyl-imino-bis-(hepta-oxyethylen) und 0 bis 50 Ma.-% eines Sulfobetain der allgemeinen Formel I, worin R C₁₂-C₁₈-Alkyl und n + m die Zahlen 3, 5 und 7 bedeuten, sowie 1,8 bis 7 Ma.-% eines C₃-C₅-Alkohols. Formel I



Patentansprüche:

1. Mikroemulsionssysteme zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte, **gekennzeichnet** dadurch, daß sie in ihrer Zusammensetzung aus
- 80 bis 95 Ma.-% 2-Ethylhex-2-en-1-al,
 - 3 bis 10 Ma.-% n-Butylamin-Salz der Ölsäure,
 - 0,2 bis 3 Ma.-% eines Gemisches aus 50 bis 100 Ma.-% N-Alkyl-imino-bis-(hepta-oxyethylen) mit einer Alkylkettenlänge von 12 bis 18 C-Atomen und 0 bis 50 Ma.-% eines Sulfobetains der allgemeinen Formel I,



worin R einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen und n + m die Zahlen 3, 5 und 7 bedeuten, und

- 1,8 bis 7 Ma.-% eines C₃ bis C₅-Alkohols bestehen.
2. Mikroemulsionssysteme zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte nach Punkt 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß sie im Pflanzen- und Vorratsschutz, auf dem Hygienesektor oder im Materialschutz zur Anwendung kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Mikroemulsionssysteme des mikrobiziden Stoffes 2-Ethylhex-2-en-1-al, die mit verbesserter Wirksamkeit zur Konservierung von zu lagernden feuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produkten eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, kurzkettige aliphatische Aldehyde und ihre Derivate als Konservierungsmittel für Nahrungs- und Futtermittel zu verwenden (DD-PS 122327, JP-PS 7325922, DE-PS 2354385). Bekannt ist ferner, 2-alkylsubstituierte Alk-2-en-1-ale zur Schaderregerbekämpfung einzusetzen (DD-PS 143023).

Es sind bereits Öl-in-Wasser-Emulsionen bzw. Mikroemulsionen von zahlreichen in Wasser wenig löslichen mikrobiziden Wirkstoffen bekannt, die neben den Wirkstoffen und weiteren Zusätzen eine relativ große Menge von Tensiden enthalten (DE-PS 3009944, DE-PS 3011611, DD-PS 211056). Zur Konservierung von feuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produkten zeigt 2-Ethylhex-2-en-1-al in Form von Emulsionen oder wäßrigen Mikroemulsionen einen unbefriedigenden Konservierungseffekt. Der schwankende Wassergehalt der zu konservierenden Produkte führt zu einer Brechung der Emulsion und somit zu einer Verringerung der Kontaktierung des Wirkstoffes mit der Oberfläche des biologischen Materials.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue Mikroemulsionssysteme zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte mit verbesserter mikrobizider Wirksamkeit und erhöhter Wirkungsdauer bereitzustellen, die leicht lagerbar und dosierbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

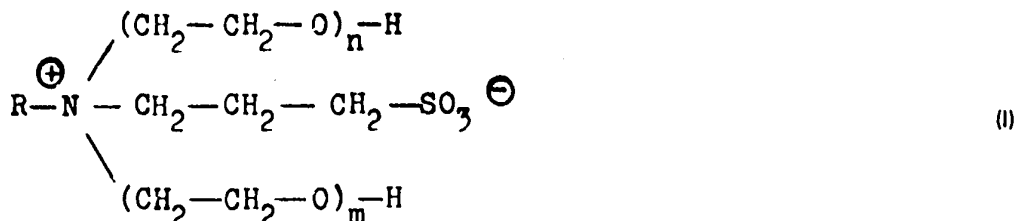
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Mikroemulsionssysteme zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte mit hohem Feuchtigkeitsgehalt zu entwickeln, die die bisher bekannten Formulierungen von 2-Ethylhex-2-en-1-al in ihrer mikrobiziden Wirksamkeit und Wirkungsdauer übertreffen und günstige anwendungstechnische und toxikologische Eigenschaften bieten.

Zur Lösung dieser Aufgabe werden neue Mikroemulsionssysteme des mikrobiziden Stoffes 2-Ethylhex-2-en-1-al zur Konservierung landwirtschaftlicher Produkte vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in ihrer Zusammensetzung aus

80 bis 95 Ma.-% 2-Ethylhex-2-en-1-al,

3 bis 10 Ma.-% n-Butylamin-Salz der Ölsäure,

0,2 bis 3 Ma.-% eines Gemisches aus 50 bis 100 Ma.-% N-Alkylimino-bis-(heptaoxythylen) mit einer Alkylkettenlänge von 12 bis 18 C-Atomen und 0 bis 50 Ma.-% eines Sulfobetains der allgemeinen Formel I,



worin R einen geradkettigen Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen und n + m die Zahlen 3, 5 und 7 bedeuten, und 1,8 bis 7 Ma.-% eines C₃ bis C₅-Alkohols bestehen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme des 2-Ethylhex-2-en-1-al eine ausgezeichnete konservierende Wirkung bei zu lagernden feuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produkten aufweisen, da bei ihrer Anwendung im Kontakt mit dem Wasser des zu konservierenden feuchtigkeitshaltigen landwirtschaftlichen Produktes eine spontane Mikroemulsionsbildung eintritt. Das erfindungsgemäße Mikroemulsionssystem stellt somit eine stabile „Vor-Mikroemulsion“ dar.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme zeigen eine hervorragende Aktivität gegenüber pilzlichen Schadorganismen, Hefen, Bakterien und Protozoen. Die Wirkung der Mikroemulsionssysteme tritt sowohl auf der Oberfläche als auch im Innern der biologischen Objekte sowie deren Verarbeitungsprodukte ein. Sie schädigen oder beeinträchtigen die zu behandelnden Produkte in den erforderlichen Aufwandkonzentrationen nicht.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme verhindern Schimmelpilzwachstum und damit verbundene Mykotoxinbildung in feuchtigkeitshaltigen Vorratsgütern während der Lagerung. Sie können beispielsweise zur Konservierung von erntefeuchtem Futtergetreide aller Art (Gerste, Weizen, Roggen, Hafer), Körnermais, Grünfütter, wie beispielsweise Grünmais, Gras, Luzerne und Klee, Hülsenfrüchte zu Futterzwecken, Sonnenblumen, Lupinen und Rapssamen angewendet werden. Ferner können Mischfuttermittel und deren Vorprodukte, wie beispielsweise Getreidenachprodukte, Produkte der Stärke-, Öl- und Zuckerindustrie, pflanzliche und tierische Eiweißprodukte, sowie Silagen von Futtermitteln, Stroh, Heu, rohe Kartoffeln und Pellets für die Tierernährung erfolgreich konserviert werden.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel sind keine nachteiligen Rückstandsprobleme zu erwarten, da die Grundkörper des eingesetzten Wirkstoffes 2-Ethylhex-2-en-1-al und der Mikroemulsionsbestandteile als natürlich vorkommende Verbindungen in den Ernteprodukten vorhanden sind.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme weisen eine geringe Warmblüttoxizität auf und sind aus hygienisch-toxikologischer Sicht als unbedenklich zu bewerten.

Die Herstellung des in den erfindungsgemäßen Mikroemulsionssystemen eingesetzten Wirkstoffes 2-Ethylhex-2-en-1-al ist bekannt und in der Literatur beschrieben (Houben-Weyl: „Methoden der organischen Chemie“, Band VII/1, S. 76). Die zur Bildung der Mikroemulsionssysteme verwendeten Bestandteile sind entweder großtechnisch zugänglich oder können im Falle der Sulfobetaine der allgemeinen Formel I nach einfachen Syntheseverfahren (DD-PS 154444) hergestellt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme wird der Wirkstoff 2-Ethylhex-2-en-1-al mit dem n-Butylamin-Salz der Ölsäure, dem N-(C₁₂–C₁₈)-Alkyl-imino-bis-(hepta-oxyethylen) allein oder im Gemisch mit einem Sulfobetain der allgemeinen Formel I und einem C₃ bis C₅-Alkohol, wie n-Butanol, vermischt.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme kommen in geschlossenen Räumen, wie Lagerhallen, Freilagern mit Planen- oder Folienabdeckung, Silos, Containern, Transportmitteln oder ähnlichen Aufbewahrungsorten zum Einsatz.

Die Aufwandmengen der Mikroemulsionssysteme hängen vom spezifischen Anwendungszweck ab und können je nach Beschaffenheit des zu konservierenden Produktes in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen betragen die für die Konservierung erforderlichen Mittelaufwandmengen 0,1 bis 1,5 Ma.-%, bezogen auf das zu konservierende landwirtschaftliche Produkt.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme kann bekanntermaßen durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Tauchen, Beizen oder Kaltnebeln erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Die Herstellung und Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme soll im folgenden Beispiel näher erläutert werden:

Beispiel 1

Mikroemulsionssystem A:

87,5 Masseteile 2-Ethylhex-2-en-1-al,

6,0 Masseteile n-Butylamin-Salz der Ölsäure,

2,5 Masseteile N-(C₁₆–C₁₈)-Alkylimino-bis-(hepta-oxyethylen) und

4,0 Masseteile n-Butanol

werden miteinander vermischt und in dieser Form zur Prüfung der mikrobiziden Wirksamkeit verwendet.

Mikroemulsionssystem B:

87,0 Masseteile 2-Ethylhex-2-en-1-al,

6,0 Masseteile n-Butylamin-Salz der Ölsäure,

3,0 Masseteile eines Gemisches aus 66,7 Ma.-% N-(C₁₆-C₁₈)-Alkylimino-bis-(hepta-oxyethylen) und 33,3 Ma.-% eines Sulfobetains der allgemeinen Formel I, in der R einen geradkettigen Alkylrest mit 16 bis 18 C-Atomen und m + n die Zahl 7 bedeuten, und

4,0 Masseteile n-Butanol

werden miteinander vermischt. Die Prüfung der mikrobiziden Wirksamkeit erfolgt nach der im Beispiel 2 beschriebenen Weise. Das nachfolgende Beispiel dient der Erläuterung der mikrobiziden Wirkung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme:

Beispiel 2**Feuchttgetreidekonservierung**

Wintergerste (Feuchte 25%) wird in der ausgewählten Aufwandkonzentration mit 2-Ethylhex-2-en-1-al, herkömmlicher 2-Ethylhex-2-en-1-al-Formulierung und den erfindungsgemäßen Mikroemulsionssystemen des 2-Ethylhex-2-en-1-al konserviert. Die Applikation erfolgt mit Hilfe eines Sprühgerätes (Sprühkopf für Dünnschichtchromatographie und Luft-Druck-Aggregat). Die behandelten Versuchsglieder und die unbehandelten Kontrollen werden zu jeweils 570 g in 800 ml-Glasgefäßen, die mit Polyethylen-Folie abgedeckt sind, bei 30°C in einer Klimakammer aufbewahrt. Jede Versuchsvariante wird in dreifacher Wiederholung angesetzt.

Der Konservierungseffekt der Mittel wird nach einer Lagerzeit von 150 Tagen bestimmt, indem das Ausmaß des Schimmelwachstums bei den Versuchsvarianten bonitiert wird, wobei 0 kein Schimmelwachstum und 4 maximales Schimmelwachstum bedeuten.

Die Ergebnisse der mikrobiziden Wirkung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionssysteme sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I:

Konservierende Wirkung von Mikroemulsionssystemen des 2-Ethylhex-2-en-1-al bei Wintergerste (Feuchte 25%)

Aufwandmenge: 6 ml/kg	Lagerdauer: 150 Tage Schimmelwachstum
Unbehandelte Kontrolle	4
2-Ethylhex-2-en-1-al (bekannt)	2
2-Ethylhex-2-en-1-al, 2-Ethylhexanol und Alkylarylpolyglykolether im Mischungsverhältnis von 90:8:2 Masseteilen (bekannt)	2
Mikroemulsionssystem A	0
Mikroemulsionssystem B	0