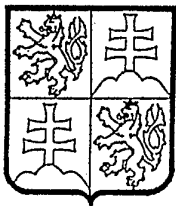


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 235

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 2877-85.U

(22) Přihlášeno : 19 03 82

(30) Prioritní data : 20 03 81-PR-81/8105798
05.02 82-PR-82/8202020

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
A 01 N 43/52

(40) Zveřejněno : 13 06 90

(47) Uděleno : 20 03 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 13 05 92

(73) Majitel patentu : RHONE-POULENC AGROCHIMIE, LYON (FR)

(72) Původce vynálezu : MARGOSSIAN ALBERT, CHENNEVIERES S/MARNE (FR)

(54) Název vynálezu : Fungicidní prostředek

(57) Anotace :

Fungicidní prostředek použitelný v země-
dělství na bázi iprodionu a carbendazi-
mu, vyznačený tím, že sestává hmotnostně

- z
- a) 20 až 40 % iprodionu a carbendazimu,
 - b) emulze "olej ve vodě" obsahující 50 až 160 % hmotnostně, vztaženo na iprodion a carbendazim, oleje, jehož hydrofilně-lipofilní rovnováha má hodnotu 8 až 12 ve stupnici hodnot hydrofilně-lipofilní rovnováhy pro přípravu emulze "olej ve vodě",
 - c) 0,1 až 2 % neionogenního emulgátoru typu kondensátu jednoho nebo více mastných alkoholů obsahujících 12 až 14 atomů uhlíku s 8 až 12 moly ethylenoxidu,
 - d) popřípadě 0,5 až 2,5 % v podstatě neutrálního hydrofilního kyslíčnicku křemičitého.

Vynález se týká nového fungicidního prostředku na basi iprodionu.

Iprodion je dobře známý název pro fungicid použitelný v zemědělství, jehož chemický název je 1-isopropylkarbamoyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-hydantoin. Tento fungicid je vynikajícím způsobem účinný proti plísňovým onemocněním rostlin, zejména proti plísni šedé u vinné révy.

Až dosud se tato aktivní složka prodávala zejména ve formě smáčitelného prášku. Tato úprava má nevýhody spočívající v tom, že se při zpracovávání disperguje do atmosféry prach, a to jak při jeho dávkování do pytlů, tak při ředění smáčitelného prášku vodou během přípravy suspenze. Dále tato formulace se může smývat s povrchu listů nebo semen při silném dešti.

Účelem vynálezu je odstranění těchto nevýhod. Vynález se týká fungicidního prostředku na basi iprodionu a carbendazimu, který se vyznačuje tím, že sestává hmotnostně z

- a) 20 až 40 % iprodionu a carbendazimu,
 - b) emulze "olej ve vodě" obsahující 50 až 160 % hmotnostně, vztaženo na iprodion a carbendazim, oleje, jehož hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB) má hodnotu 8 až 12, s výhodou 10 až 11, ve stupnici hodnot hydrofilně-lipofilní rovnováhy pro přípravu emulze "olej ve vodě",
 - c) 0,1 až 2 % neionogenního emulgátoru typu kondenzátu jednoho nebo více mastných alkoholů obsahujících 12 až 14 atomů uhlíku s 8 až 12 moly ethylenoxidu,
 - d) popřípadě 0,5 až 2,5 % v podstatě neutrálního hydrofilního kyslíčnicku křemičitého,
- a zbytek do 100 % obsahuje vodu a případné přísady.

Prostředek podle vynálezu je koncentrovanou suspenzí iprodionu a carbendazimu v emulsi "olej ve vodě". Tyto kapalné formulace se často v praxi uvádějí jako "fluidní pasty", "krémy" nebo "tekuté prostředky".

V těchto prostředcích je aktivní složka na basi iprodionu a carbendazimu ve formě pevných částic, které mají průměrnou velikost menší než 10 mikronů a s výhodou se průměrná velikost pohybuje od 1 do 5 mikronů.

I ostatní směsi, obsahující iprodion ve směsi s jinými fungicidy, se mohou formulovat podle vynálezu.

Olej, který se může použít v prostředcích podle vynálezu, může být různých typů, pokud rozpustí od 1 do 5 g iprodionu na litr oleje při běžné teplotě a pokud jeho hydrofilně-lipofilní rovnováha (HLB) má hodnotu 8 až 12, s výhodou 10 až 11, v HLB stupnici vyžadované pro přípravu emulze "olej ve vodě" a jehož viskozita se s výhodou pohybuje v rozmezí od 2×10^{-5} do 3×10^{-5} m²/s.

Hydrofilně-lipofilní rovnováha je definována a stanovena podle "Pesticide formulation" - Wade Van Valenburgh nakladatelství Marcel Dekker Inc., New York 1973.

Tyto leje mohou být minerálními oleji, jako jsou čištěné petrolejové oleje, běžně uváděné jako bílé oleje s teplotou varu mezi 300 a 400 °C při atmosférickém tlaku, jejichž hlavní část je tvořena parafinickými uhlovodíky, s výhodou takové, kde minimálně 92 % látek nemůže být sulfonována. Rovněž tak se mohou použít určité rostlinné oleje, které vykazují hydrofilně-lipofilní rovnováhu ve výše uvedeném rozmezí, jako jsou například podzemnicový olej, kukuřičný klíčkový olej nebo řepkový olej.

Jinou důležitou složkou prostředku podle vynálezu je určitý emulgátor typu kondenzátu ethylenoxidu a mastného alkoholu, který je kondenzátem jednoho nebo více nerozvětvených nebo rozvětvených mastných alkoholů s 12 až 14 atomy uhlíku, s výhodou 13 atomy uhlíku, s 8 až 12 moly, s výhodou 9 až 10 moly, ethylenoxidu, který stabilizuje koncentrované suspenze iprodionu v emulsi "olej ve vodě" a působí tak jako disperzně smáčecí činidlo pro iprodion a carbendazim, tak jako emulgátor pro binární systém "olej - voda".

V určitých případech, jestliže je žádoucí snížit množství oleje, aby se snížila jaká-

koli možná fytotoxicita bez snížení biologických vlastností prostředku, může být výhodné přidávat do prostředku 0,5 až 2,5 % hmotnostně, s výhodou v podstatě neutrálního hydrofilního kysličníku křemičitého. Ve smyslu předloženého vynálezu výraz "hydrofilní kysličník křemičitý" znamená s výhodou syntetický kysličník křemičitý, jako je ultrajemný hydratovaný vysrážený kysličník křemičitý s vysokým specifickým povrchem v rozmezí 200 až 300 m²/g, měřeno B.E.T. metodou. Kysličník křemičitý tohoto typu je v podstatě neutrální, to je jeho pH ve vodné suspensi $7 \pm 0,5$. V praxi je výhodný neutrální nebo slabě kyselý kysličník křemičitý.

Prostředky podle vynálezu mohou také obsahovat běžné přísady, jako jsou modifikátory viskozity, (obecně od 0,05 do 0,1 % hmot.) polysacharidového typu, zejména heteropolysacharidy vznikající fermentací sacharidů mikroorganismy typu xanthomonas, dispersně-fluiditní činidla typu kondensátu ethylenoxid/polyarylfenol, s výhodou ve formě kyselého fosfátu (obecně od 0,5 do 2,5 % hmotnostně), činidla proti mrznutí, jako je ethylenglykol, nebo propylenglykol (obecně od 5 do 10 % hmotnostně), činidla proti pění, jako jsou emulze silikonového oleje (obecně od 0,2 do 0,6 % hmotnostně) a konzervační činidla proti mikrobiálnímu růstu (obecně od 0,1 do 0,2 % hmotnostně) jako je formaldehyd.

Prostředky podle vynálezu se mohou připravit například ve třech stupních.

První stupeň sestává z přípravy emulze "olej ve vodě" v tanku opatřeném intenzivním mícháním tak, že se olej do vody obsahující ostatní ve vodě rozpustné přísady a případně emulgátor.

Ve druhém stupni se za pokračujícího míchání iprodion a carbendazim ve formě jemného prášku disperguje v olejové emulsi. Získaná suspenze se pak zjemní v mlýnu, například v kulovém mlýnu typu jako je DYNO-MILL.

Ve třetím konečném stupni se v malém množství vody obsahující konzervační prostředek (40% vodný roztok formaldehydu) disperguje modifikátor viskozity heteropolysacharidového typu a/nebo neutrální hydrofilní kysličník křemičitý. Tato disperze se přidá do suspenze iprodionu a carbendazimu popsané výše.

Kromě toho, že prostředky podle vynálezu jsou tekuté, se kterými se snadněji manipuluje než se smáčitelnými prášky, mají olejové prostředky iprodionu a carbendazimu podle vynálezu ještě tu výhodu, že zvyšují fungicidní účinnost, jestliže se aplikují jako postřik pro hubení plísňových onemocnění u rostlin (vinná réva, saláty, rajčata, jahody, stromy s malým ovocem a pod.) a zejména jestliže se používají proti plísní šedé (*Botrytis cinerea*), aniž by byly fytotoxické.

Následující příklady prostředek vynálezu blíže objasňují, aniž by jej jakýmkoli způsobem omezovaly a dále objasňují jeho biologické vlastnosti.

Příklad 1

Připraví se koncentrovaná olejová suspenze, která má následující složení v hmotnostních procentech, a ve které je iprodion ve směsi s carbendazimem

iprodion	18,0
carbendazim	9,5
parafinický minerální olej obsahující více než 70 % parafinu s hodnotou hydrofilně-lipofilní rovnováhy 10,5 a rozpouštějící 1 g iprodionu v litru	28,0
emulgátor na bázi kondensátu 9 až 10 molů ethylenoxidu se syntetickými alkoholy s 13 atomy uhlíku	0,8
fosfát kondensátu ethylenoxidu a polystyrenfenolu	2,5
kondensát ethylenoxid-polyalkylfenol	0,5

ethylenglykol	5,0
heteropolysacharid (Rhodopol 23)	1,3
formaldehy (40% vodný roztok)	3,0
voda	do 100,0.

Nejprve se smísí v tanku voda, glykol, a povrchově aktivní činidla, včetně emulgátoru. Směs se míchá, až vznikne úplná disperze, která se pak naleje do směsi.

Za pokračujícího míchání se přidá iprodion a carbendazim. Získá se emulze, která se rozeemele v mlýnu DYNO-MILL a získá se koncentrovaná suspence iprodionu a carbendazimu.

Ve třetím a konečném stupni se do suspence iprodionu a carbendazimu přidá modifikátor viskozity (heteropolysacharid), předem dispergovaný v malém množství vody obsahující konzervační činidlo (40% roztok formaldehydu) a získá se fluidní pasta nebo koncentrovaná disperze připravená pro použití.

Příklad 2

Postupem podle příkladu 1 se připraví olejová suspence, která má následující složení v hmotnostních procentech

iprodion	20
carbendazim	10
propylenglykol	5
oxethylovaný arylfenonolfosfát	0,5
oxethylovaný alkylfenol	0,5
oxethylovaný mastný alkohol	0,8
paraфинický minerální olej - viz příklad 1	26
heteropolysacharid	0,13
formol	0,3
voda	do 100 .

Příklad 3

Polní fungicidní testy na plíseň šedou (*Botrytis cinerea*) na vinné révě.

Tyto testy byly provedeny na plochách vinohradu 50 m² tak, že se pro srovnávací účely aplikují stejné dávky na hektar obchodního smáčitelného prášku obsahujícího 50 % hmot. iprodionu a prostředek podle příkladu 1. Ošetření bylo provedeno podle následujícího programu:

Prvé ošetření:

V době, kdy opadávají okvětní lístky tak, aby se vyčistily dehydratované květní části, které mohou zůstat připojené na semena a chránit lodyhu.

Druhé ošetření:

Před tím, než hrozny zesílí, to je dokud je ještě možno dosáhnout lodyhy postřikem, aby se tato chránila proti napadení plísní.

Třetí ošetření:

Jakmile začne zrání, to je od doby, kdy se ovoce stává citlivé pro napadení botrytidou, která způsobuje u vinné révy šedivou plíseň.

Čtvrté ošetření:

Asi tři týdny před vinobráním, aby se zajistila sklizeň ve zdravém stavu, a to v době, kdy fyziologické a klimatické podmínky jsou často velmi výhodné pro vývin plísně.

Tato ošetření se provádějí pneumatickým postřikem při malém objemu na hektar, to je od 100 do 300 litrů na hektar, přičemž postřik byl směřován na hrozny (lokální aplikace) a v dávce 750 g aktivní látky na hektar na jedno ošetření.

Samozřejmě stejné plochy se ponechají neošetřené a slouží jako kontrolní.

Při sklizni se množství plísně v ovoci srovnává s kontrolní kontaminovanou a neošetřenou vinnou révou.

Za těchto podmínek bylo nalezeno, že plochy neošetřené kontrolní vinné révy jsou napadeny stupněm 41 % a obchodní prostředek iprodionu ve formě 50 % smáčitelného prášku má průměrný účinek nebo ochranu 34 %, zatímco prostředek podle příkladu 1, aplikovaný ve stejné dávce směsi aktivních látek na hektar má ochranný účinek 61 %.

Dále prostředek podle příkladu 1 je úplně selektivní na vinnou révu.

Příklad 4

Polní fungicidní testy na plíseň šedou (*Botrytis cinerea*) u fazolí.

Tyto testy se provádějí na plochách 5 m² se zasetými fazolemi, přičemž se aplikují pro srovnávací účely stejné dávky na hektar obchodního smáčitelného prášku obsahujícího 50 % hmot. iprodionu a prostředku podle příkladu 1. Aplikace se provádí podle následujícího programu, přičemž každé ošetření se provádí pneumatickým postřikem s malým objemem na hektar (od 100 do 300 litrů na hektar) v dávce 750 g/ha.

Prvé ošetření: při započetí kvetení,

Druhé ošetření: při ukončení kvetení.

Některé plochy se nechají bez ošetření a slouží jako kontroly.

Kontaminace probíhá přirozeně.

Za těchto podmínek bylo při sklizni nalezeno, že kontrolní plochy jsou napadeny z 27 %, plody ošetřené iprodionem ve formě smáčitelného prášku jsou napadeny asi z 15 % a plody ošetřené iprodionem a carbendazimem formulovaným podle vynálezu jsou napadeny pouze z 4,5 %.

Příklad 5

Test na resistenci vůči dešti.

Rajčata Eurocross B výšky 15 cm se postřikají buď iprodionem ve formě 50 % hmot. smáčitelného komerčního prášku nebo iprodionem a carbendazimem formulovaným podle příkladu 1. Obě formulace se aplikují ve stejné dávce 375 g aktivní složky na 1000 litrů. Listy se ponechají zaschnout. Několik rostlin se pak vystaví různému stupni umělého deště vyvolaného aparaturou simulující dešť. Vzorčky listů se odebírají z každého druhu deště a očkují se pufravým myceliem *Botrytis cinerea* a pak se ponechají inkubovat 4 dny při 20 °C v osvětlené atmosféře nasycené vlhkostí. Sleduje se pak napadení onemocněním.

Za těchto podmínek bylo nalezeno,

- a) při zalévání 5 mm deště jsou kontroly úplně kontaminovány,
- b) při 5 mm deště, vzorky ošetřené iprodionem ve formě smáčitelného prášku jsou napadeny z 56 % ve srovnání s 36 % pro vzorky ošetřené iprodionem a carbendazimem formulovaným podle vynálezu a

- c) při dešti 10 mm, vzorky ošetřené iprodionem ve formě smáčecího prášku jsou napadeny z 87 % ve srovnání s pouze 31 % pro vzorky ošetřené iprodinem a carbendazimem formulovaným podle vynálezu.

Příklady jasně ukazují zřetelné a překvapivé zlepšení účinnosti iprodionu a carbendazimu při použití prostředku podle vynálezu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fungicidní prostředek použitelný v zemědělství na basi iprodionu a carbendazimu, vyznačený tím, že sestává hmotnostně z
 - a) 20 až 40 % iprodionu a carbendazimu,
 - b) emulze "olej ve vodě", obsahující 50 až 160 % hmotnostně, vztaženo na iprodion a carbendazim, oleje, jehož hydrofilně-lipofilní rovnováha má hodnotu 8 až 12 ve stupnici hodnot hydrofilně-lipofilní rovnováhy pro přípravu emulze "olej ve vodě",
 - c) 0,1 až 20 neionogenního emulgátoru typu kondensátu jednoho nebo více mastných alkoholů obsahujících 12 až 14 atomů uhlíku s 8 až 12 moly ethylenoxidu,
 - d) popřípadě 0,5 až 2,5 % v podstatě neutrálního hydrofilního kysličníku křemičitého.
2. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako olej obsahuje olej s hodnotou hydrofilně-lipofilní rovnováhy od 10 do 11.
3. Fungicidní prostředek podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že jako olej obsahuje olej, který rozpouští 1 až 5 g iprodionu na jeden litr.
4. Fungicidní prostředek podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že jako olej obsahuje minerální olej.
5. Fungicidní prostředek podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že jako olej obsahuje rostlinný olej.
6. Fungicidní prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že jako emulgátor obsahuje kondensát syntetického alkoholu obsahujícího 13 atomů uhlíku s 9 až 10 moly ethylenoxidu.
7. Fungicidní prostředek podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že jako kysličník křemičitý obsahuje hydratovaný vysrážený kysličník křemičitý mající B.E.T. specifický povrch od 200 do 300 m²/g.