



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 827 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 59/24

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 305 534 5	(22)	30.07.87	(44)	19.12.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Burth, Ulrich, Dr. sc. Dipl.-Landw.; Motte, Günter, Dr. sc. Dipl.-Landw.; Götzmann, Bernd; Müller, Rainer, Dr. Dipl.-Biol.; Strumpf, Thomas, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Biologische Zentralanstalt Berlin, Stahnsdorfer Damm 81, O - 1532 Kleinmachnow, DE				
(54)	Formulierung von Thiocyanaten als Pflanzenschutzmittel				

(55) dissoziierende Thiocyanate; Natrium-, Kalium- und Ammoniumthiocyanat; Formulierung; kontinuierliche Versorgung der Pflanze; Kombination; Fungizide; Bakterizide

(57) Die Erfindung betrifft neue Formulierungen von dissoziierenden Thiocyanaten als Pflanzenschutzmittel, die Thiocyanate allein oder in Kombination mit Fungiziden und im Bedarfsfall mit Bakteriziden enthalten und eine kontinuierliche Versorgung der Kulturpflanzen im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 50 µg/ml ermöglichen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Formulierungen von Thiocyanaten als Pflanzenschutzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Thiocyanate, vorzugsweise dissoziierende Thiocyanate, allein oder in Kombination mit verschiedenartigen Fungiziden und im Bedarfsfall mit Bakteriziden und Formulierungsmitteln enthalten.
2. Formulierungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie vorrangig Natrium, Kalium- und/oder Ammoniumthiocyanat enthalten.
3. Formulierungen nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie filmbildende Substanzen und/oder Haftmittel enthalten.
4. Formulierungen nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie in Form von Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Pulvern, Stäuben, Granulaten und Mikroapseln erzeugt werden können.
5. Verfahren zur kontinuierlichen Versorgung der Kulturpflanzen mit Thiocyanaten als Pflanzenschutzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß Formulierungen nach Anspruch 1 bis 4 zur Erzeugung eines Konzentrationsbereichs mit Thiocyanaten zwischen 0,1 und 50 ppm, vorzugsweise zwischen 1 und 30 ppm zur Anwendung kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Formulierungen von Thiocyanaten als Pflanzenschutzmittel und deren Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft, im Obst- und Gartenbau sowie im Zierpflanzenbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Von Thiocyanaten, vorzugsweise dissoziierenden Thiocyanaten wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sind verschiedenartige Effekte auf die Kulturpflanze bekannt. So können z. B. die Wundheilung gefördert, das Resistenzniveau gegenüber Phytopathogenen erhöht, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Streßsituationen und Umwelttoxinen verbessert und die Verluste durch Lagerfäulen an Kartoffeln gesenkt werden. Ein Problem bei der Anwendung von Thiocyanaten stellen phytotoxische Effekte bedingt durch unphysiologische Konzentration dar, die sich zwangsläufig ergeben, wenn durch erhöhte Wirkstoffmengen die Kulturpflanzen über einen längeren Zeitraum versorgt werden sollen. Erfolgt die Anwendung in physiologisch günstigen Konzentrationen, dann befriedigt häufig die Wirkungsdauer nicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile bekannter Formulierungen von Thiocyanaten für den Einsatz als Pflanzenschutzmittel zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Formulierungen von Thiocyanaten zu suchen, die beim Einsatz als Pflanzenschutzmittel phytotoxisch unbedenklich sind, eine bessere Wirkung und längere Wirkungsdauer aufweisen. Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß Formulierungen von bekannten Thiocyanaten, vorzugsweise dissoziierenden Thiocyanaten wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, allein oder in Kombination mit verschiedenartigen Fungiziden und im Bedarfsfall mit Bakteriziden als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden, die eine Depotwirkung besitzen und die Kulturpflanzen kontinuierlich mit dissoziierten Thiocyanaten in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 50 µg/ml, vorzugsweise zwischen 1 und 30 µg/ml, versorgen.

Die erfindungsgemäßen neuen Formulierungen können die üblichen Hilfs-, Verdünnungs-, Modifizierungs- oder Konditionierungsmittel, die hier unter der Bezeichnung „geeignete Trägersubstanzen“ zusammengefaßt werden, zur Schaffung von Präparaten in Form von Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Pulvern, Stäuben, Granulaten, Mikroapseln, zur Erzeugung von Aerosolen usw. umfassen. Die geeignete Trägersubstanz kann fest oder flüssig, sie kann anorganischer oder organischer Natur und synthetischer oder natürlicher Herkunft sein. Somit können die Präparate flüssig oder fest sein. Typische flüssige Trägersubstanzen sind u. a. Ketone, z. B. Methylcyclohexanon, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol und Methyl-naphthalen, Erdölfraktionen und Leichtmineralöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetra. Auch Mischungen der flüssigen Trägersubstanzen sind gebräuchlich.

Typische feste Trägersubstanzen umfassen natürliche oder synthetische Keramik oder Silikate, z. B. natürliche Silikate wie Diatomeenerde und Aluminiumsilikate, z. B. Kaoline, Montmorillonite und Glimmer. Die erfindungsgemäßen festen Formulierungen in Form von Pulver, Staub oder Granulaten können auch unter Verwendung von Talkum, natürlichem Ton, Pyrophyllit, Walnußschalen, Maiskolben oder Zucker u. a. m. hergestellt werden und schließen deren einzelne oder gemeinsame Verwendung zur Herstellung von festen Formulierungen mit ein.

Die erfindungsgemäßen neuen Schädlingsbekämpfungsmittel können ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel und/oder Haftmittel als Konditionierungsmittel enthalten, um das Präparat leicht in Wasser dispergierbar zu machen. Ein oberflächenaktives Agens kann ein Emulgator oder ein Dispergator oder ein Netzmittel sein, es kann ionisch oder nicht ionisch sein. Beispiele für brauchbare oberflächenaktive Stoffe sind die Na- und Ca-Salze der Polyacrylsäure und Ligninsulfonsäure, die Kondensationsprodukte von Fettsäuren, von aliphatischen Aminen und Amiden, die wenigstens 12 C-Atome im Molekül enthalten, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Fettsäureester vom Glycerin, Sorbit, Sucrose oder Pentaerythrit, Kondensationsprodukte dieser Stoffe mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Kondensationsprodukte von Fettalkoholen oder Alkylphenolen, z. B. p-Octylphenol oder p-Octylkresol mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Sulfaten oder Sulfonaten dieser Kondensationsprodukte, Alkali- oder Erdalkalisalze, bevorzugt Na-Salze der Sulfin- oder Sulfonsäureester, die mindestens 10 C-Atome enthalten, z. B. Na-Laurylsulfat, Na-Salze der sekundären Alkylsulfate und Na-Alkylarylsulfonate, wie z. B. Na-Dodecylbenzensulfonat und Polymere von Ethylenoxid und Kopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid. Als Haftmittel können z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylazetat, Latex, Dextrine usw. zur Anwendung kommen. Die Menge an aktivem Bestandteil in den erfindungsgemäßen Präparaten variiert in Abhängigkeit von der Aufbringungsweise des Präparates und liegt gewöhnlich zwischen etwa 0,5 bis 95 Ma.-% des gesamten Präparates. Die hier verwendete Bezeichnung „aktiver Bestandteil“ bedeutet mindestens ein dissoziierendes Thiocyanat allein oder in Kombination mit Fungiziden und im Bedarfsfall mit Insektiziden.

Der vorteilhafte Effekt dieser erfindungsgemäßen Formulierungen kann dann erreicht werden, wenn die Anwendung dissoziierender Thiocyanate allein oder dissoziierender Thiocyanate mit einem Fungizid und im Bedarfsfall zusätzlich mit einem Bakterizid im Verhältnis 100:1 bis 1:250, vorzugsweise im Verhältnis 50:1 bis 1:20 erfolgt. Die Mischungsverhältnisse von Fungiziden zu Bakteriziden betragen in den erfindungsgemäßen Formulierungen 100:1 bis 5:1.

Die Zusammensetzung kann erfindungsgemäß beispielsweise als Spritzpulver, als Mikrokapsel, als Staub, als Granulat, als Lösung, als emulgierbares Konzentrat, als Emulsion, als Suspensionskonzentrat oder als Aerosol formuliert werden.

Die Zusammensetzung kann definierte „Release“-Eigenschaften besitzen.

Spritzpulver enthalten gewöhnlich 15 bis 75 Ma.-% Aktivsubstanz und können zusätzlich zu einer inerten, festen Trägersubstanz 3 bis 10 Ma.-% eines Dispersionsmittels und, wenn erforderlich, 0 bis 10 Ma.-% eines Stabilisators, eines Penetrationsmittels und/oder eines Haftmittels enthalten.

Ein Stäubemittel wird gewöhnlich als Staubkonzentrat mit einer dem Spritzpulver ähnlichen Zusammensetzung aber ohne Dispersionsmittel formuliert und wird für die Feldanwendung mit weiteren festen Trägerstoffen vermischt, um eine Zusammensetzung zu erhalten, die 5 bis 25 Ma.-% an Aktivsubstanz enthält. Granulate besitzen gewöhnlich eine Größe von 10 bis 100 μ m (1,676–0,152 mm) und können durch Imprägnierungs- oder Agglomerisationstechnik hergestellt werden.

Grundsätzlich enthalten Granulate 5 bis 24 Ma.-% der Aktivsubstanz und 0 bis 10 Ma.-% Zusatzstoffe, z. B. Stabilisatoren, „slow release“ Stoffe und/oder bindende Agentien. Emulgierbare Konzentrate enthalten gewöhnlich zusätzlich zu einem Lösungsmittel und, wenn erforderlich, einen Lösungsvermittler, 10 bis 50 Ma.-% an Aktivsubstanz, 2 bis 20 Ma.-% eines Emulgators und 0 bis 20 Ma.-% anderer Zusätze, z. B. Stabilisatoren, Penetrationsmittel, Haftmittel und/oder Korrosionshemmer.

Ein Suspensionskonzentrat ist ein stabiles, nicht sedimentierendes flüssiges Produkt und enthält gewöhnlich 10 bis 75 Ma.-% an Aktivsubstanz, 0,5 bis 10 Ma.-% eines Dispersionsmittels, 0,1 bis 15 Ma.-% eines Suspensionsmittels, z. B. ein Schutzkolloid und/oder ein thixotropes Agens, 0 bis 10 Ma.-% anderer Zusätze, z. B. ein Entschäumungsmittel, einen Korrosionshemmer, einen Stabilisator, ein Penetrationsmittel, ein Haftmittel und als Dispersionsmittel Wasser oder ein organisches Lösungsmittel. Gegebenenfalls können organische Zusätze und/oder anorganische Salze diesem Suspensionskonzentrat zugefügt werden, um Sedimentation zu verhindern oder als Frostschutzmittel zu fungieren.

Die Herstellung wäßriger Dispersionen oder Emulsionen durch Auflösung eines Spritzpulvers oder eines emulgierbaren Konzentrats der Erfindung mit Wasser liegt ebenfalls im Bereich der vorliegenden Erfindung.

Ausführungsbeispiele

Die ausgewählten Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie einzuschränken

Beispiel 1

Fließfähige, wasserenthaltende Formulierung

	Gew.-%
KSCN	20,0
Polyvinylalkohol	5,0
Methylcellulose	1,5
Ethylenglykol	8,0
nichtionisches, oberflächenaktives Mittel	7,0
Entschäumer	0,05
Wasser auf	100,0

Beispiel 2

Fließfähige, wasserenthaltende Formulierung als Kombination

	Gew.-%
KSCN	5,0
Carbendazim	40,0
Bronopol	4,0
Polyvinylalkohol	3,0
Methylcellulose	1,0
Ethylenglykol	6,0
nichtionisches, oberflächenaktives Mittel	7,0
Entschäumer	0,05
Wasser auf	100,0

Beispiel 3

Spritzpulverformulierungen

	Gew.-%
NaSCN	10,0
Mancozeb	60,0
äthoxyliertes Nonylphenol	2,0
Natriumdioctylsulfosuccinat	2,0
Natriumligninsulfonat	3,0
hydriertes Natriumsilicoaluminat	7,5
Kaolin auf	100,0

Beispiel 4

Befeuchtbare Pulver

	Gew.-%
NaSCN	0,6
Carbendazim	36,1
Chloramphenicol	0,8
Dextrin	10,0
Natriumlaurylsulfat	3,0
sulfoniertes Lignin	2,0
Diatomeenerde auf	100,0

Beispiel 5

Formulierung mit filmbildenden Eigenschaften

	Gew.-%
NaSCN	5,0
Urethanpräpolymer	50,0
Polyoxyethylennonylether	2,5
Alkylethersulfat	5,0
Wasser auf	100,0

Beispiel 6

Effekte der kontinuierlichen Versorgung von Kartoffelpflanzen mit Kaliumthiocyanat

Kartoffelknollen der Sorte 'Adretta' wurden mit Kaliumthiocyanat in wäßriger Lösung und in einer Formulierung, die eine kontinuierliche Versorgung der Pflanzen ermöglicht, behandelt und in Töpfe ausgepflanzt. Zur Beurteilung der Effekte von Kaliumthiocyanat wurden die Stengellängen nach dem Auflauf zu mehreren Terminen im Abstand von 10 Tagen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß eine diskontinuierliche Versorgung der Kartoffelpflanzen zu einer Hemmung des Wachstums führt.

Erst die Verwendung einer geeigneten Formulierung, die eine kontinuierliche Versorgung der Kartoffelpflanze mit Kaliumthiocyanat garantiert, führt zu einer deutlichen Verbesserung des Wachstums.

Tabelle 1: Ergebnisse der Anwendung von Kaliumthiocyanat bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Versorgung der Kartoffelpflanzen

Variante	bereitgestellte Menge Kaliumthiocyanat µg/ml	Stengellänge ¹⁾ %					
		T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
1. diskontinuierliche Versorgung							
1.1. wäßrige Lösung	100	67	56	69	85	91	92
1.2. wäßrige Lösung	10	86	74	82	87	89	88
2. kontinuierliche Versorgung							
2.1. Formulierung	5	108	108	108	109	121	121
2.2. Formulierung	1	107	108	108	109	110	110

1 bezüglich unbehandelter Kontrolle