



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 844 A5**4(51) A 01 N 25/02
A 01 N 43/90

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 328 202 5	(22)	03.05.89	(44)	26.09.90
(71)	siehe (73)				
(72)	Vollhardt, Dieter, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Wicke, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Richter, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Matschke, Jürgen, Prof. Dr. sc. Dipl.-Landw.; Nöhring, Eduard, Dipl.-Gartenbauing., DD				
(73)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(54)	Biozides Mittel				

(55) biozides Mittel; Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazole; Forstwirtschaft; Landwirtschaft; Gartenbau; Alkohole; Mineralöle; Tenside

(57) Die Erfindung betrifft ein biozides Mittel, bestehend aus Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazolen, wasser- und wasserschwerlöslichen flüssigen Komponenten sowie Tensiden. Anwendungsgebiete sind die Land- und Forstwirtschaft sowie der Gartenbau. Das Mittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es 5–40 % Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazole, 20–70 % wasserlösliche Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge zwischen 1 und 8, als wasserschwerlösliche Komponenten 10–50 % Mineralöle, bevorzugt Spindelöle, und als Tenside 10–30 % Alkylphenylpolyglykolether, Fettsäureglycerinester und/oder Fettalkohole enthält.

Patentansprüche:

1. Biozides Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Wirkstoff ein Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazol, als wasserlösliche Lösungsmittel Alkohole, als wasserschwerlösliche Komponenten Mineralöle und als Tenside Alkylphenylpolyglykoether, Fettsäureglycerinester und/oder Fettalkohole enthält.
2. Biozides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 5–40%, vorzugsweise 10–20%, Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazol enthält.
3. Biozides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wasserlöslichen Alkohole eine Kohlenstoffkettenlänge zwischen 1–8, bevorzugt 1–3 besitzen.
4. Biozides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verwendeten Mineralöle Spindelöle sind.
5. Biozides Mittel nach Anspruch 1, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Alkoholanteil 20–70%, bevorzugt 40–60%, und der Ölanteil 10–50%, bevorzugt 20–40%, beträgt.
6. Biozides Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Tensidanteil 10–30% beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Anwendung eines bioziden Mittels.

Die Herstellung erfolgt vorrangig in der pflanzenschutzmittelherstellenden Industrie, während die Anwendung in der Land- und Forstwirtschaft sowie dem Gartenbau möglich ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Biozide Mittel haben bekanntlich die Aufgabe, zielgerichtet in die pflanzlichen Stoffwechsel- und Wachstumsprozesse einzugreifen.

In der Patentschrift DD 150030 werden substituierte Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazole als biozide Wirkstoffe beschrieben. Als Vorteilswirkung gegenüber anderen Benzimidazolen wird ein breiteres Wirkungsspektrum angegeben. Im Vergleich zum Benomyl(Methyl-1-(butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbammat), dessen Wirkung unter anderem von Zimmermann, G., Zeitschr. Pflanzenkh. und Pflanzenschutz 1976, 83, 261, Bailliss, K. W., Ann. appl. Biology, 1978, 89, 443 und Hinz, B. und Daebeler, F., Arch. Phytopathol. und Pflanzenschutz 1973, Heft 5, 337 beschrieben wurde, bewirken Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazole eine stärkere Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Forstkulturen gegenüber Umwelttoxinen. Als ein Maßstab dafür wird die Beeinflussung der Cytokininbildung angesehen.

Der Nachteil dieser Wirkstoffgruppe besteht aber in der leichten Zersetzbarkeit der Substanzen beim Lösen durch Lösungsmittel (Alkohole, Ketone, Ester) bzw. dem Einsatz von Tensiden zur Herstellung von Emulsionskonzentraten. Nach wenigen Stunden bis wenigen Wochen wird der Zersetzungsprozeß durch eine Satzbildung im Konzentrat sichtbar. Die gefundenen Molmassen der Verbindungen, die im Konzentrat die Satzbildung bedingten, erreichten nur solche bis 191 (theor. Wert 288 für Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazol). Daraus wird verständlich, daß die biologische Vorteilswirkung aufgehoben wird und eine Unwirksamkeit der Verbindungen bei den Pflanzen entsteht.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung von Emulsionskonzentraten, in denen der biozide Wirkstoff vom Typ eines substituierten Hexahydro-s-triazinol(1,2a)-benzimidazols unverändert erhalten bleibt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, biozide Emulsionen, bestehend aus einem Hexahydro-s-triazinol(1,2a)benzimidazol als Wirkstoff, Lösungsmitteln bzw. flüssigen Trägerstoffen und Tensiden, entsprechend der Zielstellung zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Mittel gelöst, das neben 5–40%, vorzugsweise 10–20%, Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazol als Lösungsmittel wasserlösliche Alkohole in einer Menge von 20–70%, vorzugsweise 40–60%, in Wasser nicht bzw. nur sehr gering lösliches Mineralöl in einer Menge von 10–50%, vorzugsweise 20–40%, sowie einen Tensidanteil von 10–30% enthält. Als Tenside werden Alkylphenylpolyglykoether, Fettsäureglycerinester und/oder Fettalkohole eingesetzt. Überraschend ist, daß die zugesetzten Öle, vorwiegend Spindelöle, den in Alkoholen mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 1–8, bevorzugt 1–3, gelösten Wirkstoff in Tropfenform zusammen mit den Alkoholen einschließen und als Mikrokapseln umhüllen. Die Bildung der Mikrokapseln im Wirkstoffkonzentrat ist ebenso überraschend wie die dadurch bedingte Stabilität des Wirkstoffes in den Kapseln. Wird dem Emulsionskonzentrat Wasser zugesetzt, entsteht eine Emulsion. Die Bildung einer solchen Emulsion war ebenfalls nicht vorhersehbar.

Durch Anwendung der erfindungsgemäßen Formulierungsart wird es möglich, die bisher als nicht einsatzfähig geltenden wasserlöslichen Alkohole für diesen Wirkstoff zu benutzen. Ein weiterer überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels besteht darin, daß gegenüber DD 155030 bei gleicher Wirkstoffmenge eine Erhöhung der Resistenz von Forstkulturen eintritt. Die Erfindung ermöglicht also, zur Erzielung des gleichen Effekts mit einer geringeren Wirkstoffmenge auszukommen, was einmal die Kosten verringert und zum anderen die Umweltbelastung herabsetzt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10g des Wirkstoffes Hexahydro-s-triazinol(1,2-a)benzimidazol (D 44) werden in 500g Methanol bei Zimmertemperatur gelöst. Dem Wirkstoff-Alkoholgemisch werden 300g Spindelöl mit der Bezeichnung R 16 sowie 100g eines Alkylphenylpolyglykolethertensides zugesetzt. In dem so hergestellten Emulsionskonzentrat entstehen Mikrokapseln, die als große Tropfen sichtbar sind und eine braune Farbe besitzen. Bei Verdünnung des Emulsionskonzentrates mit Wasser im Verhältnis 1:100 entsteht eine applizierfähige Emulsion. Die Emulsion weist nach einer Stunde Standzeit keine Phasentrennung auf. Eine Abscheidung 15 Minuten nach Verdünnen des Emulsionskonzentrates mit Wasser konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Die Prüfung der Emulsionsstabilität nach 60 Minuten ergab eine Abscheidung von 0,2 ml.

Beispiel 2

Zur Überprüfung des Wirkstoffes D 44 auf seine biologische Wirkung wurde die Cytokininbildung im Amarantustest herangezogen. Verglichen wurde die Höhe der Cytokininbildung von Amarant ohne und mit Wirkstoffzusatz. Der Wirkstoffzusatz von D 44 erfolgte einmal als Spritzpulver und einmal als Emulsion entsprechend Beispiel 1. Die erzielten Resultate sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Tabelle 1

Höhe der Cytokininbildung in % bei Amarant im Vergleich zur Kontrolle (Kontrollwert = 100%)

Formulierung	Konzentration D 44 in ppm	Cytokininbildung von Amarant in % gegenüber der Kontrolle
D 44-Wirkstoff- suspension	0,1	119,2
Vergleichspro- dukt	1,0	146,2
	10,0	169,2
D 44-Wirkstoff- suspension	0,1	133,5
nach	1,0	225,6
Beispiel 1	10,0	246,5

Die Ergebnisse der Tabelle 1 belegen, daß sowohl das Spritzpulververgleichsprodukt als auch das erfindungsgemäße Mittel die Cytokininbildung gegenüber der Kontrolle verstärken. Im Vergleich der Produkte untereinander weist aber das erfindungsgemäße Mittel eine stärkere Beeinflussung bei Amarant aus, was zu einer um etwa 80% höheren Cytokininbildung führt. Damit konnte der Nachweis erbracht werden, daß der nach Beispiel 1 gelöste und in den Mikrokapseln enthaltene Wirkstoff D 44 biologisch aktiv, dem Vergleichsprodukt überlegen und resistenzfördernd ist.

Beispiel 3

Zur Prüfung der Stabilität des Wirkstoffes D 44 wird das Benzimidazol in Methanol gelöst und einmal ohne weitere Zusätze und einmal entsprechend Beispiel 1 formuliert. Es zeigt sich, daß die Methanol-Wirkstofflösung eine Satzbildung ergibt. Die massenspektroskopische Untersuchung des Satzes ergab eine Molmasse bis 191. Damit konnte die Zersetzung des Wirkstoffes durch Methanol bewiesen werden. Im Gegensatz dazu bildet sich in der erfindungsgemäßen Formulierung nach Beispiel 1 kein Satz. Massenspektrometrisch konnte der Molpeak 288 in der nach Beispiel 1 formulierten Rezeptur erkannt werden. Damit wurde der Molpeak des Wirkstoffes nachgewiesen, was auf den Erhalt des Wirkstoffes hinweist.

Beispiel 4

100g des Wirkstoffes D 44 werden in 550g Äthanol gelöst und mit 250g Spindelöl R 16 sowie 100g eines Tensidgemisches, bestehend aus Alkylphenylpolyglykolether mit 5 und 9 Ethylenoxydgruppen, vermischt. Das so entstandene Emulsionskonzentrat mit Mikrokapseln wird mit Wasser zu einer applizierfähigen Spritzbrühe im Verhältnis 1:100 verdünnt.