Octrooiraad

(12)A **Terinzagelegging** (11) **8900087**

Nederland (19) **NL**

(54) **Synergistische fungicide- en acaricidepreparaten met twee of drie werkzame bestanddelen erin.**

(51) Int.Cl[4].: A01N 57/28, A01N 43/34, A01N 43/48, A01N 47/10, A01N 43/78, A01N 43/00, A01N 37/18, A01N 33/18.

(71) Aanvrager: Eszakmagyarorszagi Vegyimüvek te Sajobabony, Hongarije.

(74) Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

(21) Aanvrage Nr. 8900087.

(22) Ingediend 13 januari 1989.

(32) Voorrang vanaf 14 januari 1988, 27 oktober 1988.

(33) Land van voorrang: Hongarije (HU).

(31) Nummers van de voorrangsaanvragen: 12988 , 12988 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 1 augustus 1989.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Synergistische fungicide- en acaricidepreparaten met twee of drie werkzame bestanddelen erin

De uitvinding heeft betrekking op synergistische fungicide- en acaricidepreparaten met twee of drie werkzame bestanddelen erin.

De preparaten volgens de uitvinding bevatten in een totale hoeveelheid van 0,001-95 gew.% en in een verhouding van 10 : 1 tot 1 : 10 en 20 : 1 : 1 tot 1 : 10 : 10 respectievelijk een N-alkyl(een)-N-(0,0-gedisubstitueerd-thiofosforyl)-N'-N'-gedisubstitueerde glycine-amide met formule 1 van het formuleblad en Triforine (N,N'-bis-(1-formamido-2,2,2-trichloorethyl)-piperazine) en/of koper-oxy-chinolaat of cycloheximide (4-/(2R)-2-/(1S,3S,5S)-(3,5-dimethyl-2-oxo-cyclohexyl)/-2-hydroxyethyl/-piperidine-2,6-dion) of Mancozeb (/Mn+Zn/ ethyleen-bis-dithiocarbamaat) en/of een benzimidazoolderivaat met formule 2 van het formuleblad

en/of een fenylamidederivaat met formule 3 van het formuleblad

en/of F-849 met de formule 4 van het formuleblad

en/of Folpet (N-(trichloor-methylthio)-ftaalimide)

en/of Captafol (N-(1,1,2,2-tetrachloor-ethylthio)-tetrahydro-ftaalimide)

en/of Iprodion (1-isopropyl-carbamoyl-3-(3,5-dichloorfenyl)-hydantoine

en/of Nystatine

en/of Quintozene (pentachloor-nitrobenzeen)

en/of S-39475 (3,4-diethoxyfenyl-isopropyl-carbamaat) als werkzaam bestanddeel vermengd met bekende vaste of vloeibare dragers of verdunningsmiddelen en andere toevoegsels, bijv. emulgeermiddelen, dispergeermiddelen, bevochtigingsmiddelen, stabiliseermiddelen en de werkzaamheid bevorderende middelen.

De N-alkyl(een)-N-(0,0-gedisubstitueerd thiofosforyl)-N,N'-gedisubstitueerde glycine-amiden met formule 1 van het formuleblad zijn beschreven in het Hongaarse octrooi-

schrift nr. 194.258 en kunnen op ruime schaal worden toegepast in gevallen van diverse fruitsoorten (bijv. appel, peer, abrikoos, perzik, pruim, druif), groenten (bijv. bonen, sojabonen), cultuurgewassen (bijv. hop) en sierplanten (bijv. rozen, gerbera's, anjelieren) tegen hun diverse pestsoorten, zoals fytofagemijten, diverse insecten, bijv. planteluizen, groene vliegen, vliegen, motten, alsmede tegen bepaalde pathogene fungi, bijv. Phytophtora infestans, Botrytis cynerea, Podosphera leucotricha, Uromyces appendiculatus, Erwinia caraptuvora, Erysiphe graminis, Khuseia oryzae, Helminthosporium carbonum.

De fungicidepreparaten (Saprol) met als werkzaam bestanddeel Triforine wordt gebruikt in boomgaarden (bijv. appels), wijngaarden, wintertarwe en in hopcultures tegen poedervormige meeldauw, in steenfruit tegen monilia infecties en doorschietziektes, bij siergewassen, bijv. bij anjelieren, tegen anjelierroest.

De beschermende fungicidewerking van het kopercomplex van (8-oxychinoline) werd eerst beschreven door Powell (Phytopathology, 36, blv. 573, /1946/).

De fungicidepreparaten met daarin cycloheximide als werkzaam bestanddeel zijn voorgesteld voor toepassing tegen pathogene fungi van planten.

Het fungicidepreparaat met erin Mankozeb als werkzaam bestanddeel (Dithane M-45) is geschikt voor het bestrijden van diverse ziektes, veroorzaakt door fungi, behalve poedervormige meeldauw, waarbij dit fungicidepreparaat in de eerste plaats gebruikt kan worden voor bespuiten tegen loodglansziekte bij appels en peren, bruinrot van abrikozen, perzikken en kersen, roodvuurziekte, donzige meeldauw bij druiven en anjelierroest en voor het behandelen van zaad van voorjaars- en wintertarwe en zonnebloemen tegen zwarte-vlekfungi, in het algemeen verenigd met Chinoin Fundazol.

De fungicidepreparaten met daarin benzimidazoolderivaten met formule 2 van het formuleblad, worden gebruikt in de landbouw en tuinbouw. Zo wordt bijv. het Kolfugo 250 FW-preparaat met daarin Carbendazim (benzimidazool-2-yl-carbaminezuur-methylester) als werkzaam bestanddeel (waarvan de

fungicidewerking is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift nr. 3.647.443) gebruikt bij najaars- en voorjaarstarwe tegen poedervormige meeldauw van graan en fusariumrot van graan, bij suikerbieten tegen cercospora-bladvlek en tegen diverse plaatziektes bij zonnebloemen. Zo wordt bijv. het Tecto 450 FW-preparaat met daarin Thiabendazool (2-(thiazol-4-yl)-benzimidazool) als werkzaam bestanddeel gebruikt tegen diverse opslagziektes van aardappels en tegen diverse fungi, die de wortels via de grond infecteren, bijv. tegen Fusarium en Rhizoctoniaspecies.

De fenylamidederivaten met formule 3 van het formuleblad, die acylalaninederivaten kunnen zijn, bijv. Metalaxyl (methyl-N-(2-methoxy-acetyl)-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninaat), Benalaxyl (methyl-N-fenylacetyl-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninaat) of Furalaxyl (methyl-N-(2-furoyl)-N-(2,6-xylyl)-D,L-alaninaat); aceetamidederivaten, bijv. Ofurace (2-chloor-N-(2,6-dimethylfenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-aceetamide) of Oxadixyl (N-(2,6-dimethylfenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-aceetamide), carboxamidederivaten, bijv. Cyprofuram (N-(3-chloorfenyl)-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-cyclopropaancarboxamide) zijn de werkzame bestanddelen van systemische fungiciden, bijv. Ridomil, Galben, Fongarid, Caltan, Sandofan Vinicur, die in de eerste plaats geschikt zijn tegen Oomycetesfungi, in het bijzonder in de landbouw en tuinbouw. Deze werkzame bestanddelen, preparaten en hun toepassingen zijn bijv. beschreven in de Pesticide Manual 1983. De fungicidepreparaten (bijv. Buvicid, Folpan, Ortho-Phaltan, difolatan) met daarin ftaalimidederivaten, bijv. Folpet of Captofol kunnen gebruikt worden voor bescherming van druiven en diverse fruitsoorten, alsmede groenten tegen fungale aanval bijv. poedervormige meeldauw.

De fungicidepreparaten (bijv. Rovral, Botrilex) met daarin Iprodion of Chintozeen als weerkzaam bestanddeel, worden gebruikt tegen fungale ziektes van graan, groenten en sierplanten, bijv. tegen Botrytis, Sclerotium en Rhizoctoniaspecies.

De F-849 en S-39475 zijn nieuwe verbindingen met fungicidewerking, terwijl het werkingsspectrum hiervan thans

in onderzoek is.

Gevonden is, dat wanneer verbindingen met de algemene formule 1 van het formuleblad, die in de eerste plaats alle een acaricidewerking hebben, worden gemengd met één of twee andere verbindingen met fungicidewerking, gekozen uit de groep van Triforine, koper-oxychinolaat, cycloheximide, Mankozeb, benzimidazoolderivaten met formule 2 van het formuleblad, fenylamidederivaten met formule 3 van het formuleblad, F-849 met formule 4 van het formuleblad, Folpet, Captofol, Iprodion, Nystatine, Chintozeen of S-39475, preparaten opleveren met synergistische fungicide- en acaricidewerking.

De onderhavige uitvinding verschaft derhalve synergistische fungicide- en acaricidepreparaten met daarin twee of drie werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 0,001-95 gew.% en in een verhouding van 10 : 1 tot 1 : 10 en 20 : 1 : 1 tot 1 : 10 : 10, gekozen uit de groep van N-alkyl(een)-N-(0,0-gedisubstitueerd thiofosforyl)-N',N'-gedisubstitueerd glycine-amide met de algemene formule 1 van het formuleblad, waarin

R_1 en R_2 al dan niet gelijk aan elkaar een alkyl met 1-4 koolstofatomen voorstellen, die eventueel gesubstitueerd zijn door één of twee halogeenatomen of alkoxy met 1-3 koolstofatomen, cycloalkyl met 3-6 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen of fenyl, eventueel gesubstitueerd door een halogeenatoom,

R_3 een alkyl met 1-6 koolstofatomen voorstelt, een alkenyl met 2-6 koolstofatomen of alkoxy-alkyl, waarin beide alkylresten 1-3 koolstofatomen bevatten,

R_4 en R_5 al dan niet gelijk aan elkaar een alkyl met 1-4 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen voorstellen, of zijn

R_4 en R_5 al dan niet gelijk aan elkaar en staan voor waterstof, alkyl met 1-6 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen, cycloalkyl met 3-6 koolstofatomen, fenyl, benzyl, fenyl gesubstitueerd door één of twee alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen of halogeenatomen en/of trihalogeenmethyl, alkoxy-alkyl, waarin beide resten 1-3 koolstofatomen bevatten, een groep met

formule $-(CH_2)_n-R_6$, waarin n 0-3 is en R_6 1,2,4-triazolyl, 3-furyl, 2-furyl, 2-thienyl, pyrrolidinyl, pyranyl, pyridyl, 2-imidazolyl, 2-imidazolin-4-yl, oxazolyl, thiadiazolyl, piperidyl, morfolinyl, aziridinyl, thiolanyl, 1,3-dioxolanyl is, bevatten of stellen

R_4 en R_5 te samen met het aangrenzende stikstofatoom een hexamethyleeniminogroep voor -

terwijl Triforine en/of koper-oxy-chinolaat of cycloheximide of Mankozeb en/of benzimidazoolderivaten met de algemene formule 2 van het formuleblad, waarin

R_7 een alkyl is met 1-6 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd door één of meer halogeenatomen, amino, eventueel gesubstitueerd door methoxycarbonyl, cyano, een groep met formule CS-NH-R', waarin R' een waterstofatoom is, alkyl met 1-4 koolstofatomen, alkenyl met 2-4 koolstofatomen, alkynyl, alkoxycarbonyl, cycloalkyl, aryl of acyl, verder kan R_7 ook een 4-6-ledige heterocyclische groep voorstellen met 1-3 hetero-atomen gekozen uit de groep van zuurstof en/of zwavel en/of stikstof,

R_8 staat voor waterstof, $-CO-NH-C_4H_9$, $-CO-NH-(CH_2)_5-CN$, benzoyloxy of een groep met formule $SO_2-R"$, waarin R" een alkyl met 1-4 koolstofatomen voorstelt, eventueel gesubstitueerd door één of meer halogeenatomen; cycloalkyl, amino, eventueel gesubstitueerd door één of twee alkyl; of een 4-6-ledige heterocyclische groep met 1-3 hetero-atomen, gekozen uit de groep van zuurstof en/of zwavel en/of stikstof,

R_9, R_{10}, R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, een halogeenatoom, alkyl met 1-4 koolstofatomen, alkenyl met 2-4 koolstofatomen, alkynyl met 2-4 koolstofatomen, elk eventueel gesubstitueerd door één of meer halogeenatomen, alkoxy, alenyloxy, alkynyloxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, alkoxycarbonyl of acyl, elk met maximaal 6 koolstofatomen, aryl, nitro, cyano, isocyanato, thiocyanato, iso-thiocyanato,

amino, sulfamoyl, aryloxy, alkyl-SO_n, aryl-SO_n - waarin n 0-2 is -

en/of fenylamidederivaten met de algemene formule 3 van het formuleblad, waarin

x staat voor een waterstofatoom, alkoxycarbonyl-alkyl, waarin beide alkylresten 1-3 koolstofatomen, tetrahydro-2-oxo-3-furanyl, 2-oxo-3-oxazolidinyl, 3-methyl-4,5-isoxazool-dion-imino, bevatten

y staat voor een waterstofatoom, alkyl met 1-4 koolstofatomen, eventueel gesubstitueerd door 1-3 halogeenatomen, cycloalkyl met 3-6 koolstofatomen, alkoxy-alkyl, waarin beide alkylresten 1-3 koolstofstomen bevatten, fenyl, benzyl of 4-6-ledige heterocyclische groepen met 1-3 heteroatomen, gekozen uit de groep vanzuurstof en/of zwavel en/of stikstof,

R_{13}, R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar staan voor een waterstofatoom, een halogeenatoom, een alkyl met 1-3 koolstofatomen, alkenyl of alkynyl, elk met 2-4 koolstofatomen -

en/of F-849 met formule 4 van het formuleblad en/of Folpet en/of Captofol en/of Iprodion en/of Nystatine en/of Quintozene en/of S-39475, vermengd met bekende vaste of vloeibare dragers en/of verdunningsmiddelen en eventueel andere toevoegsels, bijv. emulgeermiddelen, dispergeermiddelen, bevochtigingsmiddelen, stabiliseermiddelen en de werking versterkende middelen.

Een drager in het preparaat volgens de uitvinding kan elk materiaal zijn, dat met het werkzame bestanddeel kan worden verenigd voor het vergemakkelijken van het aanbrengen op de te behandelen locatie, die bijv. een plant, zaad of grond kan zijn, of een materiaal dat de opslag, het transport of de hantering kan bevorderen. Een drager kan een vaste of vloeibare stof zijn, waaronder een materiaal dat normaal gasvormig is, doch dat samengeperst is tot een vloeistof en elke drager die normaal gebruikt kan worden voor het bereiden van pesticide- en fungicidepreparaten.

Geschikte vaste dragers zijn bijv. synthetische silicaten, diatomeeënaarde, talk.

Geschikte vloeibare dragers zijn bijv. eventueel gehalogeneerde koolwaterstoffen, aromatische koolwaterstoffen en dimethylformamide.

Landbouwpreparaten worden vaak geformuleerd en getransporteerd in geconcentreerde vorm, die door de gebruiker voorafgaande aan de toepassing wordt verdund. De aanwezigheid van een kleine hoeveelheid van een drager, die oppervlakte-actief is, bevordert dit proces.

Een oppervlakte-actieve stof kan een emulgeermiddel, een dispergeermiddel of een bevochtigingsmiddel zijn; het kan niet ionogeen of ionogeen zijn.

De preparaten volgens de uitvinding kunnen bijv. bereid worden in de vorm van bevochtigbare poeders, zeer fijne poeders, korrels, oplossingen, emulgeerbare concentraten, emulsies, suspensies, suspensieconcentraten. De emulgeerbare concentraten, bevochtigbare poeders en zeer fijne poeders verdienen de voorkeur.

De uitvinding verschaft voorts een werkwijze voor het bestrijden van pest en fungi, waartoe een preparaat volgens de uitvinding in een voldoende hoeveelheid wordt aangebracht op de plant.

De voorkeursverbindingen met formule 1 van het formuleblad, die gebruikt worden als één van de werkzame bestanddelen in de preparaten volgens de uitvinding, zijn vermeld in tabel A.

TABEL A

	substituenten				
nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
1.	ethyl	ethyl	ethyl	fenyl	methyl
2.	ethyl	ethyl	ethyl	fenyl	ethyl
3.	ethyl	ethyl	ethyl	fenyl	i-propyl
4.	ethyl	ethyl	allyl	allyl	H
5.	ethyl	ethyl	allyl	i-propyl	fenyl
6.	ethyl	ethyl	i-propyl	fenyl	i-propyl
7.	chloor-ethyl	chloor-ethyl	allyl	allyl	H
8.	ethyl	ethyl	ethyl	2,6-di-ethyl	H
9.	ethyl	ethyl	ethyl	2,6-di-methyl-fenyl	H
10.	ethyl	ethyl	ethyl	2-methyl--6-ethyl-fenyl	H
11.	ethyl	ethyl	ethyl	allyl	allyl
12.	ethyl	ethyl	methyl	n-propyl	n-propyl
13.	ethyl	ethyl	n-propyl	n-propyl	n-propyl
14.	ethyl	ethyl	i-propyl	n-propyl	n-propyl
15.	ethyl	ethyl	n-butyl	n-propyl	n-propyl
16.	ethyl	ethyl	i-butyl	n-propyl	n-propyl
17.	ethyl	ethyl	ethyl	n-propyl	n-propyl
18.	ethyl	ethyl	ethyl	ethyl	ethyl
19.	ethyl	ethyl	allyl	ethyl	ethyl
20.	ethyl	ethyl	i-propyl	ethyl	ethyl
21.	ethyl	ethyl	allyl	n-propyl	n-propyl
22.	ethyl	ethyl	ethyl	cyclohexyl	H
23.	ethyl	ethyl	ethyl	hexamethy-leen	
24.	ethyl	ethyl	ethyl	3-chloor-fenyl	H
25.	n-butyl	n-butyl	ethyl	allyl	allyl

8900087.

TABEL A (vervolg)

	Substituenten				
nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
26.	i-butyl	i-butyl	allyl	allyl	allyl
27.	n-propyl	n-propyl	ethyl	allyl	allyl
28.	ethyl	ethyl	ethyl	3,4-dichloorfenyl	H
29.	ethyl	ethyl	ethyl	cyclohexyl	methyl
30.	methyl	methyl	ethyl	benyl	H
31.	ethyl	ethyl	ethyl	n-butyl	n-butyl
32.	ethyl	ethyl	ethyl	4-trifluormethylfenyl	n-butyl
33.	ethyl	ethyl	ethyl	4-broomfenyl	H
34.	methyl	methyl	ethyl	4-fluorfenyl	H
35.	ethyl	ethyl	ethyl	4-methylfenyl	H
36.	allyl	allyl	ethyl	allyl	allyl
37.	fenyl	fenyl	ethyl	n-propyl	n-propyl
38.	cyclohexyl	cyclohexyl	ethyl	allyl	allyl
39.	methoxyethyl	methoxyethyl	ethyl	allyl	allyl
40.	ethoxyethyl	ethoxyethyl	ethyl	n-propyl	n-propyl
41.	ethyl	ethyl	ethyl	2,6-diethylfenyl	ethoxymethyl
42.	ethyl	ethyl	ethyl	2,6-diethylfenyl	methoxymethyl
43.	ethyl	ethyl	ethyl	2-methyl-2-ethyl	methoxymethyl
44.	ethyl	ethyl	ethyl	i-propyl	i-propyl
45.	ethyl	ethyl	n-propyl	i-propyl	i-propyl
46.	i-propyl	i-propyl	allyl	allyl	H
47.	ethyl	ethyl	n-propyl	i-butyl	i-butyl

TABEL A (vervolg)

nr.	substituenten R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
48.	ethyl	ethyl	ethyl	i-butyl	i-butyl
49.	ethyl	ethyl	ethyl	ethyl	cyclohexyl
50.	ethyl	ethyl	n-propyl	ethyl	cyclohexyl
51.	ethyl	ethyl	ethyl	morfolinyl	H
52.	ethyl	ethyl	n-propyl	morfolinyl	H
53.	ethyl	ethyl	ethyl	piperidyl	H
54.	ethyl	ethyl	n-propyl	piperidyl	H
55.	methyl	methyl	ethyl	cyclohexyl	ethyl
56.	methyl	methyl	n-propyl	cyclohexyl	H
57.	methyl	methyl	n-propyl	fenyl	i-propyl
58.	methyl	methyl	ethyl	fenyl	i-propyl
59.	methyl	methyl	allyl	fenyl	i-propyl
60.	methyl	methyl	n-propyl	n-propyl	n-propyl
61.	methyl	methyl	n-butyl	n-propyl	n-propyl
62.	methyl	methyl	i-butyl	n-propyl	n-propyl
63.	methyl	methyl	allyl	n-propyl	n-propyl
64.	methyl	methyl	ethyl	i-butyl	i-butyl
65.	methyl	methyl	n-propyl	i-butyl	i-butyl
66.	methyl	methyl	ethyl	n-propyl	n-propyl
67.	ethyl	ethyl	ethyl	2-chloor-fenyl	H
68.	ethyl	ethyl	ethyl	3-trifluor-methyl-4-chloor-fenyl	H
69.	ethyl	ethyl	ethyl	4-trifluor-methyl-fenyl	H
70.	ethyl	ethyl	ethyl	4-chloor-fenyl	H
71.	ethyl	ethyl	ethyl	4-fluor-fenyl	H
72.	ethyl	ethyl	allyl	benyl	H

8900087.

TABEL A (vervolg)

	substituenten				
nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
73.	ethyl	ethyl	n-propyl	benzyl	H
74.	ethyl	ethyl	n-butyl	benzyl	H
75.	methyl	methyl	ethyl	i-propyl	i-propyl
76.	methyl	methyl	n-propyl	benzyl	H
77.	ethyl	ethyl	n-propyl	i-propyl	fenyl
78.	ethyl	ethyl	ethoxy-propyl	n-propyl	n-propyl
79.	ethyl	ethyl	ethoxy-propyl	fenyl	i-propyl
80.	ethyl	ethyl	ethyl	ethoxy-propyl	H
81.	ethyl	ethyl	n-propyl	ethoxy-propyl	H
82.	ethyl	ethyl	allyl	ethoxy-propyl	H
83.	methyl	methyl	ethyl	fenyl	i-propyl
84.	chloor-ethyl	chloor-ethyl	ethyl	fenyl	i-propyl
85.	fenyl	fenyl	ethyl	fenyl	i-propyl
86.	3-chloor-fenyl	3-chloor-fenyl	ethyl	fenyl	i-propyl
87.	chloorethyl	chloorethyl	ethyl	n-propyl	n-propyl
88.	methyl	methyl	allyl	allyl	H
89.	i-propyl	i-propyl	ethyl	n-propyl	n-propyl
90.	ethyl	ethyl	ethyl	2,6-dimethylfenyl	1,2,4-triazolyl-1-methyl
91.	cyclo-propyl	cyclo-propyl	methyl	cyclo-propyl	3-furyl
92.	dichloor-methyl	dichloor-methyl	ethyl	H	2-furfuryl
93.	n-propyl	n-propyl	methyl	benzyl	2-thienyl

8900087.

TABEL A (vervolg)

	substituenten				
nr.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
94.	broomethyl	broomethyl	allyl	allyl	2-thienyl
95.	allyl	allyl	n-hexyl	methyl	pyrrolidinyl
96.	vinyl	vinyl	allyl	allyl	pyranyl
97.	methoxymethyl	methoxymethyl	methyl	benzyl	pyridyl
98.	methyl	methyl	n-pentyl	methyl	2-imidazolyl
99.	allyl	allyl	ethyl	ethyl	2-imidazoline-4-yl
100.	fenyl	fenyl	methyl	methyl	oxazolyl
101.	ethyl	ethyl	vinyl	H	thiadiazolyl
102.	methyl	methyl	n-pentyl	benzyl	piperidyl
103.	ethoxymethyl	ethoxymethyl	methyl	ethyl	morfolinyl
104.	cyclohexyl	cyclohexyl	methyl	n-butyl	aziridinyl
105.	ethyl	ethyl	n-pentyl	n-pentyl	thiolanyl
106.	n-pentenyl	n-pentenyl	ethyl	ethyl	1,3-dioxolanyl

De synergistische fungicide-en acaricidepreparaten volgens de uitvinding worden nader toegelicht aan de hand van de volgende niet-limitatieve voorbeelden. In het voorbeeld - tenzij anders aangegeven - zijn de hoeveelheden van de bestanddelen telkens aangegeven in gewichtsprocenten.

VOORBEELD I

Emulgeerbaar concentraat (35 EC)

30 % Van verbinding 17 uit tabel A (hierna als verbinding A/17 vermeld) en 5 % Carbendazim werden opgelost in een oplosmiddelmengsel van 28,5 % xyleen en 28,5 % dimethylformamide. Aan de aldus verkregen oplossing werd 6 % Emulsogen

IP-400 (alkylfenolpolyglycolether) en 2 % Emulsogen EL-400 (polyethyleenglycololeaat) toegevoegd als emulgeermiddelen, waarna de oplossing tot helder werd geroerd en daarna afgefiltreerd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte van verbinding A/17 en Carbendazim in een totale hoeveelheid 35 % in een verhouding van 6 : 1.

Overeenkomstig de boven beschreven procedure, doch onder gebruikmaking van een andere verbinding van tabel A te samen met Carbendazim, werden soortgelijke 35 EC preparaten bereid.

VOORBEELD II

Bevochtigbaar poeder (35 WP)

In een laboratoriummenger werden 30 % van verbinding A/17 onder roeren versproeid over 40 % Sipernat 50 (een synthetische silicaatdrager) in de vorm van een smelt, waarna 5 % Carbendazim werkzaam bestanddeel, 15 % siliciumaarde als drager, 2 % Netzer IS (natriumzout van alifatisch sulfonzuur) als bevochtigingsmiddel, 3 % Dispergiermittel 1494 (cresol/formaldehydecondensaat) en 5 % sulfiet-afvalvloeistof-poeder als dispergeermiddel toegevoegd. Daarna werd het verkregen mengsel onder roeren gehomogeniseerd en in een laboratoriummolen van het type Alpine 63C fijn gemalen. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte van de verbinding A/17 en het Carbendazim in totaal 35 % in een verhouding van 6 : 1.

Volgens de boven vermelde procedure, doch onder gebruikmaking van andere verbindingen uit tabel A en Carbendazim, werden soortgelijke 35 WP preparaten bereid.

VOORBEELD III

Bevochtigbaar poeder (35 WP)

De procedure van voorbeeld II werd herhaald, behalve dat in plaats van Carbendazim als werkzaam bestanddeel, Triforine werd gebruikt. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte één verbinding uit tabel A en Triforine in een totale hoeveelheid van 35 % en in een verhouding van 6 : 1.

VOORBEELD IV

Emulgeerbaar concentraat (20 EC)

18 % Van verbinding A/17 en 2 % Triforine werkzame bestanddelen werden onder roeren opgelost in een oplosmiddel-

mengsel van 42 % xyleen en 30 % N-methyl-pyrrolidon, waarna 6,5 % Emulsogen IP-400 en 1,5 % Emulsogen EL-40 emulgeermiddelen werden toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld I werd gevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte van de verbinding A/17 en Triforine in een hoeveelheid van 20 % en in een verhouding van 9 : 1.

VOORBEELD V

Bevochtigbaar poeder (40 WP)

In een laboratoriummenger werd 35 % van de verbinding A/17 onder roeren versproeid over 40 % Sipernat 50 drager in de vorm van een smelt, waarna 5 % Triforine werkzaam bestanddeel, 10 % siliciumaarde als drager, 2 % Netzer IS als bevochtigingsmiddel, 3 % Dispergiermittel 1494 en 5 % sulfietafvalvloeistofpoeder als dispergeermiddelen werden toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld II werd gevolgd. Het aldus verkregen bevochtigbare poederpreparaat bevatte de verbinding A/17 en Triforine in een totale hoeveelheid van 40 % en in een verhouding van 7 : 1.

VOORBEELD VI

Emulgeerbaar concentraat (20 EC)

De procedure van voorbeeld IV werd gevolgd, doch onder gebruikmaking van 15 % van verbinding A/17 en 5 % Triforine. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevat de twee werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 20 % en in een verhouding van 3 : 1.

VOORBEELD VII

Emulgeerbaar concentraatie (50 EC)

45 % Van verbinding A/17 en 5 % Carbendazim werden opgelost in een mengsel van 25 % xyleen en 17 % dimethylformamide, waarna 6 % Emulsogen IP-400 en 2 % Emulsogen EL-400 onder roeren werden toegevoegd als emulgeermiddelen, terwijl voorts de procedure van voorbeeld I werd gevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevat de genoemde twee werkzame bestanddelen in een hoeveelheid van 50 % en in een verhouding van 9 : 1.

Door het volgen van de boven genoemde procedure, doch onder gebruikmaking van een andere verbinding uit tabel A en Carbendazim als werkzame bestanddelen, worden soortgelijke

50 EC verkregen.

VOORBEELD VIII

Emulgeerbaar concentraat (25 EC)

20 % Van verbinding A/17 en 5 % Triforine werden opgelost in het mengsel van 37 % xyleen en 30 % N-methyl-pyrrolidon, terwijl 5 % Emulsogen IP-400 en 3 % Emulsogen EL-400 onder roeren werden toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld I werd gevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de twee werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 25 % en in een verhouding van 4 : 1.

VOORBEELD IX

Bevochtigbaar poeder (25 WP)

In een laboratoriummenger werd 15 % van verbinding A/17 versproeid over 50 % Sipernat 50 drager, waarna 10 % Triforine als werkzaam bestanddeel, 15 % siliciumaardedrager, 2 % Netzer IS als bevochtigingsmiddel, 4 % Dispergiermittel 1494 en 4 % sulfiet-afvalvloeistofpoeder als dispergeermiddelen onder roeren werden toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld II werd gevolgd. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de verbinding A/17 en Triforine in een totale hoeveelheid van 25 % in een verhouding van 3 : 2.

VOORBEELD X

Bevochtigbaar poeder (25 WP)

De procedure van voorbeeld IX werd gevolgd onder gebruikmaking van beide werkzame bestanddelen in een hoeveelheid van 12,5 %. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte verbinding A/17 en Triforine in een totale hoeveelheid van 25 % in een verhouding van 1 : 1 .

VOORBEELD XI

Bevochtigbaar poeder (50 WP)

In een laboratoriummenger werd 20 % verbinding A/17 versproeid over 30 % Sipernat 50 drager en 30 % Triforine werkzaam bestanddeel, 10 % siliciumaarde als drager, 2 % Dispergiermittel 1494 en 6 % sulfiet-afvalvloeistofpoeder als dispergeermiddel werden onder roeren toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld II werd gevolgd. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de twee werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 50 % en in een verhouding van 2 : 3.

VOORBEELD XII

Bevochtigbaar poeder (50 WP)

De procedure van voorbeeld XI werd herhaald, onder gebruikmaking van 15 % van verbinding A/17 en 35 % Triforine als werkzame bestanddelen. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 50 % en in een verhouding van 3 : 7.

VOORBEELD XIII

Bevochtigbaar poeder (77 WP)

In een laboratoriummenger werden 7 % van verbinding A/17, 70 % Triforine, 13 % Sipernat 50 als drager, 2 % Netzer IS als bevochtigingsmiddel, 3 % Dispergiermittel 1494 en 5 % sulfiet-afvalvloeistofpoeder als dispergeermiddelen met elkaar vermengd en vervolgens in een Alpine 63 C-type molen fijn gemalen. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de twee werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 77 % in een verhouding van 1 : 10.

VOORBEELD XIV

Emulgeerbaar concentraat (35 EC)

25 % Van verbinding A/17, 5 % Carbendazim en 5 % Triforine werkzame bestanddelen werden opgelost in een mengsel van 32 % xyleen en 25 % dimethylformamide, waarna 6 % Emulsogen IP-400 en 2 % Emulsogen EL-400 aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de drie werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 35 % en in een verhouding van 5 : 1 : 1.

Uitgaande van de boven genoemde procedure, doch onder gebruikmaking van een andere verbinding uit tabel A, te samen met Carbendazim en Triforine, werden soortgelijke 35 EC preparaten, met daarin drie werkzame bestanddelen, verkregen.

VOORBEELD XV

Bevochtigbaar poeder (35 WP)

In een laboratoriummenger werden 25 % van verbinding A/17, 5 % Carbendazim en 5 % Triforine werkzame bestanddelen, 35 % Sipernat 50 en 20 % siliciumaarde als drager, 2 % Netzer IS als bevochtigingsmiddel, 3 % Dispergiermittel 1494

en 5 % sulfiet-afvalvloeistofpoeder als dispergeermiddelen met elkaar vermengd en vervolgens in een Alpine 63C-type molen fijn gemalen. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de drie werkzame bestanddelen in een totale hoeveelheid van 35 % en in een verhouding van 5 : 1 : 1.

Uitgaande van de boven genoemde procedure, doch onder gebruikmaking van een andere verbinding uit tabel A te samen met Carbendazim en Triforine konden soortgelijke 35 WP preparaten met daarin 35 WP worden verkregen.

VOORBEELD XVI

Emulgeerbaar concentraat (60 EC)

50 % Van verbinding A/17, 5 % Carbendazim en 5 % Triforine werden opgelost in het mengsel van 16 % xyleen en 16 % Isoforon (3,5,5-trimethyl-cyclohex-2-een-on, GBP nr. 2029415), terwijl aan de oplossing 6 % Emulsogen IP-400 en 2 % Emulsogen EL-400 als emulgeermiddelen werden toegevoegd, waarna de procedure van voorbeeld I werd opgevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte verbinding A/17, Carbendazim en Triforine in een totale hoeveelheid van 60 % en in een verhouding van 10 : 1 : 1.

VOORBEELD XVII

Bevochtigbaar poeder (84 WP)

In een laboratoriummenger werden met elkaar vermengd 4 % van verbinding A/17, 40 % Carbendazim en 40 % Triforine als werkzame bestanddelen, 8 % Sipernat 50 als drager, 1,5 % Netzer IS als bevochtigingsmiddel, 2,5 % Dispergiermittel 1494 en 4 % sulfiet-afvalvloeistofpoeder als dispergeermiddelen, waarna het geheel fijn werd vermalen in een Alpine 63C-type molen. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de verbinding A/17, Carbendazim en Triforine in een totale hoeveelheid van 84 % en in een verhouding van 1 : 10 : 10.

De fungicide- en acaricidewerking van de volgens de boven genoemde voorbeelden I-XVII bereide preparaten zijn vermeld in de volgende biologische voorbeelden.

VOORBEELD XVIII

Fungicidewerking tegen poedervormige meeldauw-conidia

De preparaten uit voorbeelden IV, V en VI met daarin verbinding A/17 en Triforine in verhoudingen van 9 : 1, 7 : 1 en 3 : 1 werden vermengd met een waterig agarkweekmedium in een concentratie van 2 mg werkzaam bestanddeel/liter, onmiddellijk voorafgaande aan de vorming van de platen. De twee werkzame bestanddelen werden voorts afzonderlijk getest in een concentratie van 0,2 - 10 mg werkzaam bestanddeel/liter, in de vorm van een preparaat bereid volgens voorbeelden IV en V.

Vier verschillende poedervormige meeldauw-conidia werden van planten genomen, welke planten gekweekt werden in een kas en ze werden onderzocht op cellofaanfilm, die op agarplaten werd gelegd. De proef werd uitgevoerd volgens de methode van Gy. Sz. Nagy, (Növényvédelem, XI. (9), /1975/, 397-400). De verkregen resultaten werden berekend als remmingspercentage ten opzichte van de onbehandelde controle.

De te verwachten werking (synergistische werking) van de preparaten werd berekend volgens Colby, onder gebruikmaking van de volgende vergelijking:

$$\text{Efficiency \% } (E_i) = X + Y - \frac{xy}{100}$$

waarin

X de werking van het werkzame bestanddeel A gebruikt in een verhouding van p (kg/ha), berekend als percentage van de controle,

Y de werking van het werkzame bestanddeel B gebruikt in een hoeveelheid van q (kg/ha), berekend als percentage van de controle,

E_i is het synergische effect, onder gebruikmaking van A + B in een verhouding van p + q (kg/ha), berekend als percentage van de controle.

De berekende en gevonden resultaten zijn opgenomen in de volgende tabel B.

8900087.

TABEL B

remmingspercentage van diverse poedervormige meeldauwspecies

nr.	naam	hoeveelheid mg/l werkzame bestanddelen	verhouding	Sphaerotheca fuliginea			ERISIPHE betae			heraclei			graminis		
				berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %	berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %	berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %	berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
101.	A/17	10			0			0			0			0	
2.	Triforine	0,2			17			0			0			0	
		0,25			33			67			0			0	
		0,5			57			88			70			27	
3.	Triforine + A/17	0,2 + 1,8	1:9	17	70	53	0	99	99	0	99	99	0	99	99
4.	Triforine + A/17	0,25 + 1,75	1:7	33	80	47	67	99	32	0	99	99	0	99	99
5.	Triforine + A/17	0,5 + 1,5	1:3	57	100	43	88	100	12	70	100	30	27	100	73

De gegevens uit de boven genoemde tabel B laten duidelijk zien, dat de fungiciden volgens de onderhavige uitvinding een significante synergistische werking bezitten tegen alle vier poedervormige meeldauwfungi.

VOORBEELD XIX

Fungicidewerking tegen Colletotrichum atramentarium

De in voorbeeld XVIII beschreven proef werd herhaald, met dien verstande, dat in plaats van poedervormige meeldauw het agarkweekmedium met daarin de preparaten volgens voorbeelden VII-XII werden geïnfecteerd met Colletotrichum atramentariumspecies. De berekende en gevonden gegevens zijn vermeld in tabel C.

TABEL C

Nr.	naam	hoeveelheid mg/l van werkzame bestanddelen	verhouding	remmingsontwikkeling van kolonies berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
1.	A/17	25			30	
		22,5			28	
		20			27	
		15			23	
		12,5			21	
		10			19	
		7,5			12	
2.	Triforine	2,5			4	
		5,0			17	
		10			26	
		12,5			28	
		15			29	
		17,5			31	
		25			35	
3.	A/17 + Triforine	22,5 + 2,5	9:1	30,9	42	11,1
4.	A/17 + Tirforine	20 + 5	4:1	39,4	52	12,6

8900087

TABEL C (vervolg)

nr.	naam	hoeveelheid mg/l	verhouding	remmingsontwikkeling van kolonies		
				berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
	van werkzame bestanddelen					
5.	A/17 +	15				
	Triforine	10	3:2	43,0	63	20,0
6.	A/17 +	12,5				
	Triforine	12,5	1:1	43,1	69	25,9
7.	A/17 +	10				
	Triforine	15	2:3	42,5	57	14,5
8.	A/17 +	7,5				
	Triforine	17,5	3:7	39,3	55	15,7

De gegevens uit de tabel C laten duidelijk zien, dat de fungiciden volgens de uitvinding een significante synergistische werking hebben tegen Colletotrichum atramentarium. Deze werking heeft een maximale waarde wanneer de verhouding van A/17 en Triforine 1 : 1 is.

VOORBEELD XX

Fungicidewerking tegen poedervormige meeldauw van druiven

De fungicidewerking van preparaten met daarin de verbindingen van tabel A in combinatie met Carbendazim of Triforine tegen poedervormige meeldauw van druiven werd onderzocht bij kleine percelen druivencultuur. De proeven werden uitgevoerd in triplo, onder gebruikmaking van de preparaten van voorbeelden I-III. De werkzame bestanddelen werden ook afzonderlijk onderzocht in de vorm van 35 EC en 35 WP preparaten, bereid volgens voorbeelden I-III.

Het verwachte effect van de preparaten met daarin twee werkzame bestanddelen werd berekend volgens de Colby-vergelijking (zie voorbeeld XVIII). De berekende en gevonden gegevens zijn in tabel D vermeld.

TABEL D

naam van werkzame bestanddelen	hoeveelheid g/ha	werking tegen poedervormige meeldauw (Uncinula necator) geïnfecteerd blad %	infectie met betrekking tot de controle %	berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
A/17	350	59	86		14	
	300	61	88		12	
A/3	350	57	83		17	
	300	60	87		13	
A/56	350	54	78		22	
	300	53	76,8		23	
Carbendazim	350	29	42		58	
	50	56	81		19	
Triforine	350	8	12		88	
	50	54	78		22	
A/17 + Carbendazim	300 + 50	20	29	28,7	71	42,3
A/17 + Triforine	300 + 50	3	4	31,4	96	64,6
A/3 + Carbendazim	300 + 50	22	32	29,5	68	38,5

TABEL D (vervolg)

naam van werkzame bestanddelen	hoeveelheid g/ha	werking tegen poedervormige meeldauw (Uncinula necator) geïnfecteerd blad %	infectie met betrekking tot controle, %	berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
A/3 + Triforine	300 + 50	3	4	32,1	96	63,9
A/56 + Carbendazim	300 + 50	17	25	37,6	75	37,4
A/56 + Triforine	300 + 50	2	3	39,9	97	57,1
Onbehandelde controle		69	100		0	

De gegevens uit de boven genoemde tabel laten duidelijk zien, dat de verbindingen van tabel A, waarvan in de eerste plaats de acaricidewerking bekend is, een zwakke fungicidewerking (12-33 %) hebben, de fungicidewerking van Carbendazim enigszins hoger is (19-58 %) en die van het Triforine, die een bekende fungicideverbinding is, 88 % is in een dosering van 350 g/ha en 22 % in een dosering van 50 g/ha. Ofschoon de vermenging van de verbindingen van tabel A met Carbendazim of met Triforine in een verhouding van 6 : 1 een significante synergistische werking (surpluseffect) oplevert (37,4 - 64,6 %) in het geval van de behandeling van poedervormige meeldauw bij druiven.

VOORBEELD XXI

Fungicidewerking tegen poedervormige meeldauw bij appels

Jonathan en Starking appelbomen, geplant in een perceel van 35 m^2, werden op 27 juli behandeld tegen poedervormige meeldauw van appels (Podosphaera Lencotricha) onder gebruikmaking van een sproeivloeistof in een hoeveelheid van 700 l/ha, met daarin 350 g/ha werkzaam bestanddeel, bereid uit de 35 EC en 35 WP preparaten volgens voorbeelden XIV en XV. De resultaten werden geëvalueerd op 17 augustus op basis van de infectie van 25-25 scheuten.

De werkzame bestanddelen werden ook afzonderlijk onderzocht in de vorm van een preparaat, bereid volgens voorbeelden XIV en XV.

Het verwachte effect van de preparaten met daarin drie werkzame bestanddelen werd berekend op basis van de Colby-vergelijking en wel als volgt:

$$E_i = X + Y + Z - \frac{XY + XZ + YZ}{1000} + \frac{XYZ}{10000}$$

met daarin

X de werking van werkzaam bestanddeel A, gebruikt in een hoeveelheid van p (kg/ha) en uitgedrukt in percentage van de controle,

Y de werking van het werkzame bestanddeel B, gebruikt in een hoeveelheid van q (kg/ha) en uitgedrukt in percentage van de controle,

Z de werking van werkzaam bestanddeel C, gebruikt in een hoeveelheid van r (kg/ha) en uitgedrukt in percentage van de controle,

E_i de berekende werking van de werkzame bestanddelen A, B en C, gebruikt in een verhouding van p + q + r (kg/ha), uitgedrukt in percentage van de controle.

De berekende en gevonden resultaten zijn in tabel E vermeld.

8900087

TABEL E

naam van werkzame bestanddelen	hoeveelheid g/ha	verhouding	werking tegen poedervormige meeldauw bij appels: geïnfecteerd blad %	infectie met betrekking tot de controle, %	fungicidewerking: berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
A/17	350		13,9	41		59	
	250		19,4	57		43	
A/3	350		14,3	42		58	
	250		20,4	60		40	
A/56	350		15,0	44		56	
	250		20,8	64		36	
Carbendazim	350		13,2	39		61	
	50		28,9	85		15	
Triforine	350		14,5	43		57	
	50		30,7	90		10	
A/17 + Carbendazim+ Triforine	250 + 50 + 50	5:1:1	0	0		100	32,6
A/3 + Carbendazim+ Triforine	250 + 50 + 50	5:1:1	0,7	2	64,4	96	33,6

8900087.

TABEL E (vervolg)

naam van werkzame bestanddelen	hoeveelheid g/ha	verhouding	werking tegen poedervormige meeldauw bij appels: geïnfecteerd blad %	infectie met betrekking tot de controle, %	fungicidewerking: berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
A/56 + Carbendazim + Triforine	250 + 50 + 50	5:1:1	1,7	5	60,5	95	34,5
onbehandelde controle			34,06	-			

De gegevens uit tabel E laten duidelijk zien, dat de preparaten met daarin de verbindingen van tabel A, of Carbendazim of Triforine als werkzaam bestanddeel, nagenoeg dezelfde werking hebben (56 - 61 %) bij een dosering van 350 g ofschoon de preparaten met daarin de genoemde drie werkzame bestanddelen in combinatie, in een verhouding van 5 : 1 : 1, een significant hogere werking hebben (95 - 100 %), hetgeen een surpluswerking van 32 - 35 % betekent ten opzichte van de berekende werking.

VOORBEELD XXII

Acaricidewerking tegen rode spinmijten

Jonathan- en Starkingappelbomen, geplant op een perceel van 35 m^2, werden op 27 juli behandeld tegen rode spinmijten (Panonychus ulmi), onder gebruikmaking van een sproeivloeistof in een hoeveelheid van 700 l/ha, met daarin 350 g/ha werkzaam bestanddeel, bereid uit de preparaten van voorbeelden XIV en XV. Het aantal mijten werd op 27 juli geteld (voorafgaande aan de behandeling), op 30 juli en op 3 augustus onder een microscoop, onder gebruikmaking van 100 bladeren per behandeling.

De werkzame bestanddelen werden ook afzonderlijk onderzocht in preparaten, bereid volgens voorbeelden XIV en XV.

De werking van de preparaten werd berekend volgens de Henderson-Tiltonformule (efficiency = procent mortaliteit):

$$\% \text{ mortaliteit} = 100 \times \left(1 - \frac{T_a \times C_b}{T_b \times C_a} \right)$$

waarin

T_a = het aantal levende mijten op het tijdstip van het evalueren (na behandeling)

T_b = het aantal levende mijten aan het begin van de proef (voorafgaande aan de behandeling)

C_a = het aantal levende mijten ten opzichte van de onbehandelde controle op het moment van het evalueren

C_b = het aantal levende mijten ten opzichte van de onbehandelde controle bij het begin van de proef.

Het te verwachten resultaat van de preparaten met daarin drie werkzame bestanddelen werd berekend volgens de

Colbyvergelijking op basis van de werking, indien zij afzonderlijk werden gebruikt (zie voorbeeld XXI). De berekende en gevonden gegevens zijn vermeld in tabel F.

8900087

TABEL F

naam van werkzaam bestanddeel	hoeveelheid g/ha	verhouding	werking tegen rode spinmijten: aantal mijten/blad: vooraf-gaande aan de behandeling	aantal mijten/blad: op dag 3 na de behandeling	aantal mijten/blad: op dag 7 na de behandeling	efficiency, %: op dag 3: berekend effect %	efficiency, %: op dag 3: gevonden effect %	efficiency, %: op dag 3: surplus effect %	efficiency, %: op dag 7: berekend effect %	efficiency, %: op dag 7: gevonden effect %	efficiency, %: op dag 7: surplus effect %
onbehandelde controle			23,8	26,8	24,3						
A/17	350		14	2,4	2,1		84,8			85,3	
	250			6,2	5,5		60,5			61,2	
A/3	350		12,1	1,3	0,7		90,5			94,3	
	250			4,0	3,4		70,1			72,5	
A/56	350		16,7	2,0	0,9		89,4			94,7	
	250			5,4	4,3		71,3			74,6	
Carbendazim	350		27,2	17,0	24,2		44,5			12,9	
	50			19,5	24,7		0			0	
Triforine	350		14,1	19,7	17,8		0			0	
	50			20,1	21,2		0			0	

TABEL F (vervolg)

naam werkzaam bestanddeel	hoeveelheid g/ha	verhouding	werking tegen rode spinmijten: aantal mijten/blad: vooraf-gaande aan de behandeling	aantal mijten/blad: op dag 3 na de behandeling	aantal mijten/blad: op dag 7 na de behandeling	efficiency, %: op dag 3: berekend effect %	efficiency, %: op dag 3: gevonden effect %	efficiency, %: op dag 3: surplus effect %	efficiency, %: op dag 7: berekend effect %	efficiency, %: op dag 7: gevonden effect %	efficiency, %: op dag 7: surplus effect %
A/17 +	250										
Carbendazim +	50										
Triforine	50	5:1:1	18,5	2,9	1,8	70,3	86,1	15,8	61,2	90,5	29,3
A/3 +	250										
Carbendazim +	50										
Triforine	50	5:1:1	23,5	1,4	0,6	70,1	94,7	24,6	72,5	97,5	25,0
A/56 +	250										
Carbendazim +	50										
Triforine	50	5:1:1	22,9	0,5	1,1	81,0	98,1	17,1	74,6	95,3	20,7

De gegevens uit de vorige tabel laten duidelijk zien, dat de preparaten met daarin de verbindingen van tabel A als werkzaam bestanddeel een significante acaricidewerking hebben bij doseringen van 350 g/ha en 250 g/ha, ofschoon ook bij 50 g/ha. Het preparaat met daarin Carbendazim heeft acaricidewerking slechts bij een dosering van 350 g/ha, terwijl het preparaat met daarin Triforine als werkzaam bestanddeel bij beide doseringen onwerkzaam is. De preparaten bestaande uit de combinatie van de drie werkzame bestanddelen in een verhouding van 5 : 1 : 1 bezitten een significante acaricidewerking (86-98 %), die 15-29 % hoger is dan de te verwachten waarden (berekende waarden).

VOORBEELD XXIII

Acaricidewerking tegen druivenmijten

Oportodruiven werden in de proeven gebruikt. De planten werden behandeld op het tijdstip van uitbotting (18 april) en in het stadium van 2-5 bladeren (9 mei). De preparaten, bereid volgens voorbeelden I-III werden met behulp van sproeikoppen op de planten aangebracht in een hoeveelheid van 1000 l/ha water, waarbij de dosering van het werkzame bestanddeel 350 g/ha was. De veldevaluatie werd verricht voorafgaande aan het bloeien van de druiven (27 mei) door tellen van het aantal mijten op een bladoppervlak uit 10 x 5 x 5 mm.

Het efficiencypercentage van het preparaat werd berekend volgens de Abbot-vergelijking:

$$\text{efficiency } \% = \frac{C-T}{C} \times 100$$

met daarin

C = het aantal levende mijten bij de controle op het tijdstip van het evalueren

T = het aantal levende mijten na de behandeling.

De te verwachten werking van de preparaten met daarin twee werkzame bestanddelen werd berekend volgens de Colby-vergelijking (zie voorbeeld XVIII).

De berekende en gevonden gegevens zijn vermeld in tabel G.

TABEL G

naam werkzame bestanddelen	hoeveelheid g/ha	verhouding	aantal mijten op een bladoppervlak van 10 x 5 x 5 mm	berekend effect %	gevonden effect %	surplus effect %
	werking tegen druivenmijten					
A/17	350		25		88,5	
	300		41		81,1	
A/3	350		16		92,6	
	300		19		91,2	
A/56	350		22		89,9	
	300		28		87,1	
Carbendazim	350		203		6,5	
	50		219		0	
Triforine	350		235		0	
	50		228		0	
A/17 + Carbendazim	300 + 50	6:1	15	81,1	93,1	12,0
A/17 + Triforine	300 + 50	6:1	23	81,1	89,4	8,3
A/3 + Carbendazim	300 + 50	6:1	2	91,2	99,1	7,9
A/3 + Triforine	300 + 50	6:1	7	91,2	96,8	5,6
A/56 + Carbendazim	300 + 50	6:1	9	87,1	95,9	8,8
A/56 + Triforine	300 + 50	6:1	4	87,1	98,2	11,1
onbehandelde controle			217			

De gegevens uit de bovenstaande tabel G laten duidelijk zien, dat de preparaten met daarin de verbinding van tabel A als werkzaam bestanddeel een significante acaricide-werking hebben bij doseringen van 350 g/ha en 300 g/ha, ofschoon de preparaten met daarin Carbendazim en Triforine

onwerkzaam zijn. De preparaten met twee werkzame bestanddelen in een verhouding van 6:1 hebben een synergistische werking, waarbij de mate van synergisme 5,6-12% is.

VOORBEELD XXIV

Emulgeerbaar concentraat 20 EC

14% van de verbinding A/17, 3% Triforine en 3% koper-oxy-chinolaat als werkzame bestanddelen werden opgelost in een mengsel van 35% xyleen en 35% dimethylsulfoxide, waarna aan de aldus verkregen oplossing 6% Atlox 4851 B (calcium alkyl-arylsulfonaat) en 4% Atlox 4857 B (vet zuur ethoxylaat) als emulgeermiddelen werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd opgevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbaar concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en koperoxychinolaat in een hoeveelheid van 20% en in een verhouding van 14:3:3.

VOORBEELD XXV

Emulgeerbaar concentraat 60 EC

20% van een verbinding A/17, 15% Triforine en 25% koperoxychinolaat werden opgelost in een oplosmiddelmengsel van 14% xyleen en 20% dimethylsulfoxide, waarna 4% Atlox 4851 B en 2% Atlox 4857 B aan de oplossing werden toegevoegd, gevolgd door het nawerken van de procedure van Voorbeeld I. Het aldus verkregen emulgeerbaar concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en koper-oxy-chinolaat in een hoeveelheid van 60% en in een verhouding van 4:3:5.

VOORBEELD XXVI

Bevochtigbaar poeder (50WP)

In een laboratoriumpoedermenger werden 35% van de verbinding A/17 versproeid over 40% Sipernat 50 S drager, waarna 7,5% Triforine en 7,5% Thiabendazool (2-/thiazool-4-yl/-benzimidazool) als werkzame bestanddelen, 2% Netzer IS als bevochtigingsmiddel, 3% dispergeermiddel 1494 en 5% sulfietafvalvloeistofpoeder als dispergeermiddelen werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld II werd opgevolgd. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de verbinding A/17, Triforine en Thiabendazool in een hoeveelheid van 50% en in een verhouding van 14:3:3.

VOORBEELD XXVII

Bevochtigbaar poeder (46 WP)

De procedure van Voorbeeld XXVI werd opgevolgd, behalve dat 30% van de verbinding A/17, 8% Triforine en 8% Thiabendazool, 44% Sipernat 50 S, 1,5% Netzer IS, 3,5% dispergeermiddel 1494 en 5% sulfietafvalvloeistofpoeder werden gebruikt. Het aldus verkregen bevochtigbare poeder bevatte de verbinding A/17, Triforine en Thiabendazool in een hoeveelheid van 46% en in een verhouding van 3,75:1:1.

VOORBEELD XXVIII

Emulgeerbaar concentraat (70 EC)

34,3% van de verbinding A/17, 14,7% Triforine en 21% Metalaxyl (methyl-N-/2-methoxyacetyl/-N-/2,6-xylyl)-D,L-alaninaat) werkzame bestanddelen werden onder roeren opgelost in 24% N-methylpyrrolidon, waarna 5% Emulsogen IP-400 en 1% Emulsogen EL-400 werden toegevoegd als emulgeermiddelen, waarna de procedure van Voorbeeld I werd gevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Methalaxyl in een hoeveelheid van 70% en in een verhouding van 4,9:2,1:3.

VOORBEELD XXIX

Emulgeerbaar concentraat (55 EC)

24% van de verbinding A/17, 20% Triforine en 10% Methalaxyl werkzame bestanddelen werden opgelost in 40% N-methylpyrrolidon en 4% Emulsogen IP-400 en 1% Emulsogen EL-400 emulgeermiddelen aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd gevolgd. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Methalaxyl in een hoeveelheid van 55% en in een verhouding van 2,5:2:1.

VOORBEELD XXX

Emulgeerbaar concentraat (50 EC)

24,5% van de verbinding A/17, 10,5% Triforine en 15% Benalaxyl (methyl-N-fenylacetyl-N-/2,6-xylyl/-D,L-alaninaat) werkzame bestanddelen werden onder roeren opgelost in een mengsel van 22% aromatol en 20% dichloormethaan, waarna 6,5% Emulsogen IP-400 en 1,5% Emulsogen EL-400 aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Benalaxyl in een hoeveelheid van 50% en in een verhouding van 4,9:2,1:3.

VOORBEELD XXXI

Emulgeerbaar concentraat (43 EC)

35% van de verbinding A/17, 5% Triforine en 3% Ofurace (2-chloor-N-/2,6-dimethyl-fenyl/-N-tetrahydro-2-oxo-3-furanyl-aceetamide) werkzame bestanddelen werden opgelost in het mengsel van 25% xyleen en 25% dimethylformamide, waarna 6% Emulsogen IP-400 en 1% Emulsogen-400 aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Ofurace werkzame bestanddelen in een hoeveelheid van 43% en in een verhouding van 11,7:1,7:1.

VOORBEELD XXXII

Emulgeerbaar concentraat (46 EC)

28% van de verbinding A/17, 6% Triforine en 14% Ofurace werkzame bestanddelen werden opgelost in het mengsel van 22% aromatol en 22% dimethylformamide, waarna 7% Emulsogen IP-400 en 1% Emulsogen EL-400 emulgeerbare middelen aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Ofurace werkzame bestanddelen in een hoeveelheid van 48% en in een verhouding van 14:3:7.

VOORBEELD XXXIII

Emulgeerbaar concentraat

42% van de verbinding A/17, 9% Triforine en 9% Ofurace werkzame bestanddelen werden opgelost in het mengsel van 10% xyleen en 24% dichloormethaan, waarna 4,5% Emulsogen IP-400 en 1,5% Emulsogen EL-400 aan de oplossing werden toegevoegd, waarna tenslotte de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Ofurace in een hoeveelheid van 60% en in een verhouding van 14:3:3.

VOORBEELD XXXIV

Emulgeerbaar concentraat (65 EC)

24,5% van de verbinding A/17, 10,5% Triforine en 30% Ofurace werden opgelost in het mengsel van 10% xyleen en 17% dichloormethaan, waarna 6,5% Emulsogen IP-400 en 1,5% Emulsogen EL-400 aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emul-

geerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Ofurace werkzame bestanddelen in een hoeveeheid van 65% en in een verhouding van 4,9:2,1:6.

VOORBEELD XXXV

Emulgeerbaar concentraat (50 EC)

24,5% van de verbinding A/17, 10,5% Triforine en 15% Oxadixyl (N-/2,6-dimethyl-fenyl/-2-methoxy-N-/2-oxo-3-oxazolidinyl/-aceetamide) werkzame bestanddelen werden opgelost in het mengsel van 22% aromatol en 20% dimethylsulfoxide, waarna 1% Tensiofix 7416 (octylfenolpolyglycolether) en 7% Tensiofix 7438 (nonylfenolpolyglycolether) als emulgeermiddelen aan de oplossing werden toegevoegd, waarna tenslotte de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Oxadixyl werkzame bestanddelen in een hoeveelheid van 50% en in een verhouding van 4,9:2,1:3.

VOORBEELD XXXVI

Emulgeerbaar concentraat (50 EC)

24,5% van de verbinding A/17, 10,5% Triforine en 15% Cyprofuram (N-/3-chloorfenyl/-N-/tetrahydro-2-oxo-3-furanyl/-cyclopropaancarboxamide) werkzame bestanddelen werden opgelost in een mengsel van 22% aromatol en 22% cyclohexanon, waarna 2% Tensiofix 7416 en 6% Tensiofix 7438 als emulgeermiddelen werden toegevoegd, waarna tenslotte de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en Cyprofuram als werkzame bestanddelen in een hoeveelheid van 50% en in een verhouding van 4,9:2,1:3.

VOORBEELD XXXVII

Emulgeerbaar concentraat (65 EC)

24,5% van de verbinding A/17, 10,5% Triforine en 30% Cyprofuram werden opgelost in het mengsel van 15% aromatol en 12% cyclohexanon, waarna 3% Tensiofix 7416 en 5% Tensiofix 7438 als emulgeermiddelen aan de oplossing werden toegevoegd, waarna de procedure van Voorbeeld I werd herhaald. Het aldus verkregen emulgeerbare concentraat bevatte de verbinding A/17, Triforine en cyprofuram in een hoeveelheid van 65% en in een verhouding van 4,9:2,1:6.

VOORBEELD XXXVIII

Fungicidewerking tegen peronospora (Plasmopara halstedii), (curatieve behandeling)

Zonnebloemplanten, geïnfecteerd met peronospora werden behandeld met de waterige oplossing van preparaten, bereid volgens Voorbeeld IV, welke preparaten echter slechts één werkzaam bestanddeel, d.w.z. de verbinding A/17, bevatten of Triforine of koperoxychinolaat in een hoeveelheid van 30-200 mg/l, alsmede met de waterige oplossing van het preparaat, bereid volgens Voorbeeld XXIV, dat de combinatie van drie werkzame bestanddelen bevatte in een concentratie van 100-200 mg/l. De planten werden gedurende 24 uur in een vochtige ruimte bewaard, waarna de werking van de preparaten werd geëvalueerd op basis van hun werking met betrekking tot de remming van spoorvorming van Plasmopara halstedii. De behandeling, de evaluatie en de berekening van de fungicidewerking werden uitgevoerd volgens de methode van Oros en Virány (Annals of Applied Biology (Cambridge), 110, /1978/, 53-63). De in deze proeven gebruikte bestanddelen, de hoeveelheden en verhoudingen daarvan, het remmingspercentage van spoorvorming ten opzichte van de onbehandelde contrôle en het percentage van de toename van efficiency van het preparaat met drie werkzame bestanddelen daarin zijn vermeld in Tabel H.

De toename van efficiency, d.w.z. de synergistische werking, werd geëvalueerd volgens de volgende twee methoden:

A) De efficiency van de combinatie werd vergeleken met die van de meest werkzame component van de combinatie, terwijl de surpluswerking in % werd aangegeven, of

B) De te verwachten werking werd berekend volgens de Colby vergelijking en vergeleken met de gevonden werking.

TABEL H

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming van spoorvorming %	toename van efficiency,% A %	B berekend,%	Surplus effect %
1.	A/17	200	26			
	A/17	140	14			
	A/17	100	7			
	A/17	70	3			
	A/17	50	0			
2.	Triforine	200[x]	51			
	Triforine	100	22			
	Triforine	50	5			
	Triforine	30	0			
3.	koperoxychinolaat	200	40			
	koperoxychinolaat	100	6			
	koperoxychinolaat	50	0			
4.	1+2+3/14:3:3)	200	72	+21	14	58
	1+2+3(14:3:3)	100	48	+26	3	45

[x] het veroorzaakte fytotoxische symptomen bij zonnebloemplanten

De gegevens uit de bovenstaande Tabel laten duidelijk zien, dat het preparaat volgens Voorbeeld XXIV met daarin drie werkzame bestanddelen een significante synergistische werking bezit tegen peronospora, vergeleken met Triforine - het meest effectieve preparaat tussen de preparaten die één werkzaam bestanddeel bevatte - alsmede vergeleken met de verwachte werking, berekend volgens de Colbyvergelijking.

VOORBEELD XXXIX

Fungicidewerking tegen peronospora (bladbehandeling)

De in Voorbeeld XXXVIII beschreven proef werd herhaald, behalve dat de behandelingen werden uitgevoerd onder gebruikmaking van de waterige suspensies van de preparaten, bereid volgens Voorbeeld V, doch die slechts één werkzaam bestanddeel bevat, d.w.z. de verbinding A/17, Triforine of Tribendazool in een concentratie van 30-200 mg/l en de waterige suspensies van het preparaat met drie werkzame bestanddelen

erin en bereid volgens Voorbeelden XXVI en XXVII.

De verkregen resultaten zijn vermeld in Tabel I.

TABEL I

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming van spoorvorming %	toename A %	efficiency, % B berekend, %	Surplus effect %
1.	A/17	200	26			
	A/17	140	14			
	A/17	100	7			
	A/17	70	3			
	A/17	50	0			
2.	Triforine	200[x]	51			
	Triforine	100	22			
	Triforine	50	5			
	Triforine	30	0			
3.	Thiabendazool	200	10			
	Thiabendazool	100	3			
	Thiabendazool	30	0			
4.	1+2+3(14:3:3)	200	61	+10	14	47
	1+2+3(14:3:3)	100	24	+ 2	3	21
	1+2+3(3,75:1:1)	100	20	- 2	0	20

[x] het veroorzaakte fyotoxische symptomen bij zonnebloemplanten.

De gegevens uit de bovenstaande Tabel laten duidelijk zien, dat de preparaten met één werkzaam bestanddeel een zwakke werking hebben tegen peronospora zelfs bij een concentratie van 200 mg/l, behalve Triforine, die een middelmatige fungicide werking heeft bij deze concentratie, ofschoon deze schadelijk is voor de zonnebloem. Van de preparaten met drie werkzame bestanddelen daarin het preparaat volgens Voorbeeld XXVI blijkt werkzaam te zijn bij een dosering van 200 mg/l, ofschoon dit geen fototoxische symptomen veroorzaakte.

VOORBEELD XL

Fungicidewerking tegen peronospora (eradicatieve werking

Stukken van 10 mm werden afgesneden van de hypocotyl van zonnebloemplanten en gedurende 1 uur in waterige oplossingen van preparaten bereid volgens Voorbeeld VII bewaard, welke

preparaten slechts één werkzaam bestanddeel, d.w.z. verbinding A/17, Triforine of Metalaxyl bevatte en preparaten, bereid volgens Voorbeeld XXVIII, die drie werkzame bestanddelen bevatten en wel in een concentratie van 5,3-100 mg/l. Daarna werden de segmenten geïncubeerd in een vochtige ruimte gedurende 24 uur, gevolgd door evaluatie onder de microscoop ter vaststelling of de thallus van de fungus was vernietigd of niet. De fungicidewerking werd uitgedrukt als remmingspercentage ten opzichte van de onbehandelde contrôle.

De synergistische werking van de preparaten met drie werkzame bestanddelen erin werd berekend volgens de beide methoden die zijn beschreven in Voorbeeld XXXVIII. De verkregen resultaten zijn vermeld in Tabel J.

TABEL J

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming van spoorvorming %	toename van efficiency % A %	B berekend, %	Surplus effect %
1.	A/17	100	30			
	A/17	50	19			
	A/17	25	11			
	A/17	12,3	6			
2.	Triforine	100	37			
	Triforine	50	18			
	Triforine	25	7			
	Triforine	21	5,5			
	Triforine	10,5	1,5			
	Triforine	5,3	0			
3.	Metalaxyl	100	50			
	Metalaxyl	50	43			
	Metalaxyl	30	38			
	Metalaxyl	25	36			
	Metalaxyl	15	31			
	Metalaxyl	7,5	25			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	74	+24	61,9	12,1
		50	62	+20	43,2	18,8
		25	48	+18	30,9	17,1

bovenstaande Tabel

De gegevens uit^laten duidelijk zien, dat de preparaten met slechts één verbinding A/17 of Triforine als werkzaam bestanddeel zeer zwakke fungiciden waren zelfs in een dosering van 100 mg/l. Het preparaat met Methalaxyl als bestanddeel is een middelmatige fungicide. Het preparaat, bereid volgens voorbeeld XXVIII met daarin drie werkzame bestanddelen toonde echter een goede fungicide-werking zelfs bij concentraties van 50 mg/l en had een betere fungicide-werking bij slechts een kwart van de bovengenoemde dosis (25 mg/l) dan de preparaten met daarin slechts één verbinding A/17 of Triforine bij een concentratie van 100 mg/l. De synergistische werking bestaat bij alle drie de concentratiewaarden ongeacht wanneer dit is vergeleken met het preparaat met daarin Methalaxyl of met het te verwachten resultaat, berekend volgens de Colby vergelijking.

VOORBEELD XLI

Fungicide-werking tegen peronospora (bladbehandeling)

De proefseries van voorbeeld XXXVIII werden herhaald, behalve dat de preparaten, bereid volgens voorbeeld VII, doch die slechts één werkzaam bestanddeel bevatte, dat wil zeggen verbinding A/17 of Triforine of Benalaxyl alsmede een preparaat met drie bestanddelen daarin, bereid volgens voorbeeld XXX werden gebruikt in de vorm van waterige oplossingen met daarin 25-100 mg/l werkzaam bestanddeel. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel K.

TABEL K

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming van spoorvorming %	toename van efficiency,% A %	B berekend effect%	surplus effect %
1.	A/17	100	7			
	A/17	50	0			
2.	Triforine	100	22			
	Trifornie	25	0			
3.	Benalaxyl	100	13			
	Benalaxyl	25	0			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	63	+41	0	63

De gegevens uit de Tabel laten duidelijk zien, dat de preparaten met slechts één werkzaam bestanddeel een slechte fungicide-werking tegen peronospora, terwijl het preparaat met drie werkzame bestanddelen een significante remming van de spoorvorming tot gevolg hebben. De synergistische werking, berekend volgens de beide bovengenoemde methoden is significant.

VOORBEELD XLII

Fungicide-werking tegen peronospora (eradicatief effect)

De proeven van voorbeeld XL werden herhaald, behalve dat de behandelingen werden uitgevoerd met het preparaat uit voorbeeld XLI. De verkregen resultaten zijn vermeld in tabel L.

TABEL L

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming %	toename van efficiency,% A %	B berekend effect%	surplus effect %
1.	A/17	100	30			
	A/17	49	19			
2.	Triforine	100	37			
	Triforine	21	5,5			
3.	Benalaxyl	100	42			
	Benalaxyl	30	21			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	57	+15	45	12

De gegevens uit de Tabel laten duidelijk zien, dat het preparaat met drie werkzame bestanddelen en bereid volgens voorbeeld XXX werkzamer is dan het beste preparaat dat slechts één werkzaam bestanddeel bevatte. De synergistische werking kan worden aangetoond aan de hand van de bovengenoemde methoden.

VOORBEELD XLIII

Fungicide-werking tegen peronospora (bladbehandeling)

De proefseries van voorbeeld XXXVIII werden herhaald, behalve dat de preparaten, bereid volgens voorbeeld VII, doch met slechts één werkzaam bestanddeel, dat wil zeggen de

verbinding van A/17 of Triforine of Ofurace alsmede preparaten volgens voorbeeld XXXI, XXXII, en XXXIII, met daarin drie werkzame bestanddelen gebruikt werden in de vorm van waterige oplossingen, met daarin 20-200 mg/l werkzaam bestanddeel. De boven verkregen resultaten zijn vermeld in tabel M.

TABEL M

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming van spoor vorming %	toename van efficiency,% A %	B berekend %	surplus effect %
1.	A/17	200	26			
	A/17	125	12			
	A/17	100	7			
	A/17	81,4	4,1			
	A/17	73	3,6			
	A/17	70	3			
	A/17	50	0			
2.	Triforine	200[x]	51			
	Triforine	125	31			
	Triforine	100	22			
	Triforine	50	5			
	Triforine	20	0			
3.	Ofurace	200	12			
	Ofurace	125	9			
	Ofurace	100	8			
	Ofurace	50	0			
4.	1+2+3(11,7:1,7:1)	100	27	+5	4,1	22,9
	1+2+3(14:3:7)	125	79	+42	3,6	75,4
	1+1+3(14:3:3)	100	70	+48	3,0	67,0

[x] dit veroorzaakte fytotoxische symptonen bij zonnebloemplanten.

De gegevens uit de bovengenoemde Tabel laten zien, dat de preparaten volgens voorbeelden XXXI, XXXII en XXXIII een synergistische fungicide-werking bezitten. De werking is vooral sterk in het geval preparaten van Voorbeelden XXX en XXXI, die werkzamer zijn in een concentratie van 100-125 mg/l

8900087.

dan het preparaat, dat één werkzaam bestanddeel bevat in een concentratie van 200 mg/l.

VOORBEELD XLIV

Fungicidewerking tegen peronospora (eradicatief effect)

De proeven van Voorbeeld XL werden herhaald, behalve dat de preparaten, bereid volgens Voorbeeld VII en met slechts één werkzaam bestanddeel erin, d.w.z. de verbinding A/17 of Triforine Ofurace en preparaat bereid volgens Voorbeeld XXXIV en met daarin drie werkzame bestanddelen gebruikt werden in de vorm van waterige oplossingen met 20-125 mg/l werkzaam bestanddeel.

De verkregen resultaten zijn vermeld in Tabel N.

TABEL N

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming %	toename A %	van efficiency% B berekend effect%	surplus effect %
1.	A/17	125	32			
	A/17	50	19			
	A/17	47	18			
2.	Triforine	125	43			
	Triforine	25	7			
	Triforine	20	5			
3.	Ofurace	125	80			
	Ofurace	60	58			
	Ofurace	58	56			
4.	1+2+3(4,9:2,1:6)	125	89	+9	78,1	10,9

De gegevens van de bovenstaande Tabel laten duidelijk zien, dat het preparaat volgens Voorbeeld XXXIV met daarin drie werkzame bestanddelen, een betere fungicidewerking bezit dan het bekende en alom gebruikte preparaat met daarin Ofurace als werkzaam bestanddeel.

VOORBEELD XLV

Fungicidewerking tegen peronospora (eradicatief effect)

De proevenseries van Voorbeeld XL werd herhaald, behalve dat het preparaat bereid volgens Voorbeeld VII en met

daarin slechts één werkzaam bestanddeel, d.w.z. verbinding A/17 of Triforine of Oxadixyl en preparaat bereid volgens Voorbeeld XXXV met daarin drie werkzame bestanddelen werden gebruikt in de vorm van waterige oplossingen met daarin 21-100 mg/l werkzaam bestanddeel. De verkregen resultaten zijn in Tabel O opgenomen.

TABEL O

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming %	toename van efficiency, % A %	B berekend effect%	surplus effect %
1.	A/17	100	30			
	A/17	49	19			
2.	Triforine	100	37			
	Triforine	21	5,5			
3.	Oxadixyl	100	31			
	Oxadixyl	30	0			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	96	+59	24,4	71,6

De gegevens van de bovenstaande Tabel laten duidelijk zien, dat de preparaten met slechts één werkzaam bestanddeel een slechte fungicidewerking hebben, terwijl het preparaat volgens Voorbeeld XXXV met daarin drie werkzame bestanddelen een praktisch 100% efficiency hebben tegen de genoemde fungale ziektes ten gevolge van de significante synergistische werking.

VOORBEELD XLVI

Fungicidewerking tegen peronospora

(eradicatief effect)

De proeven van Voorbeeld XL werden herhaald, behalve dat preparaten bereid volgens Voorbeeld VII en met daarin slechts één werkzaam bestanddeel, d.w.z. de verbinding A/17 of Triforine of Cyprofuram en preparaat bereid volgens Voorbeeld XXXVI en met daarin drie werkzame bestanddelen werden gebruikt in de vorm van waterige oplossingen die 21-125 mg/l werkzaam bestanddeel bevatten. De verkregen resultaten zijn in Tabel P vermeld.

TABEL P

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	hoeveelheid mg/l	remming %	toename van efficiency, % A %	B berekend effect%	surplus effect %
1.	A/17	125	32			
	A/17	100	30			
	A/17	49	19			
	A/17	47	18			
2.	Triforine	125	43			
	Triforine	100	37			
	Triforine	25	7			
	Triforine	21	5,5			
3.	Cyprofuram	125	84			
	Cyprofuram	100	80			
	Cyprofuram	57,7	51			
	Cyprofuram	30	21			
4.	1+2+3(4,9:2,1:3)	100	61	-19	45,1	15,9
	1+2+3(4,9:2,1:6)	125	88	+ 4	62,3	25,7

De gegevens uit de bovenstaande Tabel laten zien, dat de synergistische werking zich voordoet wanneer de verbinding A/17, Triforine en Cyprofuram als werkzame bestanddelen worden gemengd in een verhouding van 4,9:2,1:6.

VOORBEELD XLVII

Fungicidewerking tegen poedervormige meeldauw bij appel en komkommer

Appelbladeren geïnfecteerd met Podosphera leucotricha en komkommerbladeren geïnfecteerd met Sphaerotheca fuliginea werd gesepareerd en gedurende 60 minuten ondergedompeld in de 15-1000 mg/l waterige oplossing van het preparaat bereid volgens Voorbeeld VII, welk preparaat één, twee of drie werkzame bestanddelen bevatte, waarna zij overgebracht werden op polystyreenkorrels, die op water dreven. De behandelde bladeren werden daarna gedurende twee dagen in diffuus licht gehouden, waarna de fungicidewerking onder de microscoop werd geëvalueerd. De behandeling werd als succesvol beschouwd wanneer de vorming van conidia geheel tegengehouden werd (100%) in alle behandelde 50 kolonies. De verkregen resultaten zijn opgeno-

men in Tabel R en zijn gekarakteriseerd door concentratie-interval, waarvan de lagere grens de waarde weergeeft waarbij tenminste één conidium gevormd is terwijl de bovengrens correspondeert met de concentratiewaarde, waarbij een totale remming plaatsvindt.

TABEL R

nr.	naam van de werkzame bestanddelen	verhouding	remming concentratie voor poedervormige meeldauw mg/l appel	komkommer
1.	A/17		500-1000	250-500
2.	Triforine		125-250	125-250
3.	Thiabendazool		250-500	250-500
4.	A/17 +	7:3	62,5-125	62,5-125
	Triforine	7:5	62,5-125	62,5-125
		1:1	125-250	125-250
		3:7	125-250	125-250
5.	A/17 + Thiabendazool	7:2	62-125	62,5-125
	A/17 +	1:1	125-250	125-250
	Thiabendazool	2:7	125-500	250-500
6.	Triforine +	2:1	125-250	125-250
	Thiabendazool	1:1	125-250	125-250
		1:2	125-250	250-500
7.	1+2+3	7:3:2	31,25-62,5	16-62,5
		7:2:1	62,5-125	31,25-125
		7:1:2	125-500	125-250
8.	1+2+3	3:1:1	125-250	125-500
		5:1:4	125-250	125-250

De gegevens uit de bovengenoemde Tabel laten duidelijk zien, dat de preparaten met twee of drie werkzame bestanddelen fungicide werkzaam zijn, d.w.z. een 100% remming teweegbrengen bij een veel lagere dosering dan de preparaten met daarin slechts één werkzaam bestanddeel, d.w.z. verbinding A/17 of Thiabendazool. In vijf gevallen bleken de combinaties (A/17 + Triforine = 7:3 en 7:5, A/17 3+ Thiabendazool = 7:2, 1 + 2 + 3 = 7:3:2 en 7:2:1) bezitten betere werking dan het preparaat dat slechts Triforine bevat.

VOORBEELD XLVIII

Fungicidewerking tegen Cytospora cincta

Picnoconidiumsuspensie van Cytospora cincta werd gelijkmatig versproeid over het oppervlak van aardappel-dextrosecultuurmedium. 25 µg van elk werkzaam bestanddeel, opgenomen in Tabel S, werd geabsorbeerd door stroken filterpapier van 50 x 40 mm, waarbij twee stroken werden gelegd op het oppervlak van kweekmedia, dat rechthoekig is geïnfecteerd. De Petrischalen werden gedurende 96 uur bij 25°C geïncubeerd, waarna de verkregen resultaten werden geëvalueerd op basis van de vorm van de gevormde inhibitiezones. De gevallen, waarbij interactie plaatsvond tussen de werkzame bestanddelen zijn met (+) in Tabel S vermeld.

TABEL S

naam van de werkzame bestanddelen	bestanddelen van de combinaties		
	A/17	Triforine	A/17 + Triforine
A/17		+	
Benalaxyl			+
Cyprofuram			+
F-849	+		+
Folpet	+	+	+
Iprodion	+		+
Captafol			+
Mankozeb	+		+
Nystatine			+
Ofurace			+
Chintozeen	+		+
S-39475			+

VOORBEELD XLIX

Acaricidewerking tegen spinmijt op sojaplanten

Recent zijn sojaplanten naast appelplantages beschadigd door spinmijten. Aangezien het belang en zodoende het bezaaide oppervlak van soja toegenomen is werd de werking van de preparaten volgens de uitvinding eveneens beproefd op soja.

Percelen van 50 m² werden beplant op 24 april. De proef startte op 22 juli op 10 verschillende plaatsen door

het tellen van het aantal mijten op 2 x 3 top-bladeren, afkomstig van 5 planten. De behandeling werd uitgevoerd op 25 juli door de planten te besproeien met de 0,75-2,33 kg/ha waterige oplossingen van het preparaat, bereid volgens Voorbeeld VII, welk preparaat slechts één werkzaam bestanddeel bevatte, d.w.z. verbinding A/17, of Triforine of koper-oxychinolaat of Metalaxyl en met het preparaat, bereid volgens Voorbeelden XXV en XXIX met daarin drie werkzame bestanddelen, 3 en 7 dagen na de behandeling werd het aantal levende mijten onder de microscoop geteld en wel bij 100 bladeren per behandeling. De efficiency van de preparaten werd berekend volgens de Henderson - Tilton-vergelijking zoals beschreven in Voorbeeld XXII. De berekende en gevonden gegevens zijn samengevat in Tabel T.

8900087.

TABEL T

nr.	naam	hoeveelheid	verhouding	aantal spinmijten vóór de behandeling	aantal spinmijten 3 dagen na de behandeling	aantal spinmijten 7 dagen na de behandeling	efficiency % na 3 dagen	efficiency % na 7 dagen
1.	A/17	0,9		366	69,6	80,3	84,26	80,5
2.		1,9		366	50,8	56,4	88,5	86,3
3.	Triforine	0,32		366	440	413	0	0
4.		0,48		366	438	410	0	0
5.	koperoxychinolaat	2,33		366	375	346,8	15,2	16,0
6.	Metalaxyl	0,75		366	361	363	18,3	12,0
7.	A/17 +	0,43		366	58,3	77,1	86,8	81,3
	Triforine +	0,32	4:3:5					
	koperoxychinolaat	0,54						
8.	A/17 +	0,64		366	35,8	26,4	91,9	93,6
	Triforine +	0,48	4:3:5					
	koperoxychinolaat	0,80						
9.	A/17 +	0,405		366	68,5	80,0	84,5	80,6
	Triforine +	0,324	2,5:2:1					
	Metalaxyl	0,162						
10.	A/17 +	0,60		366	17,7	17,3	96,0	95,8
	Triforine +	0,48	2,5:2:1					
	Metalaxyl	0,24						
11,	onbehandelde contrôle			366	442	412	-	-

De bovengenoemde gegevens laten zien, dat de preparaten met daarin slechts Triforine of koperoxychinolaat of Metalaxyl onwerkzaam zijn of slechts een zeer slechte werking hebben tegen spinmijten, ofschoon de preparaten met deze werkzame bestanddelen erin in combinatie met verbinding A/17 een zeer goede acaricidewerking bezitten. De lage dosering van de preparaten met daarin drie werkzame bestanddelen en de verbinding A/17 in een hoeveelheid van 0,405 -0,43 kg/ha zijn effectiever dan de preparaten met slechts de verbinding A/17 in een hoeveelheid van 0,9 kg/ha. Bovendien zijn de hogere doseringen van de preparaten met daarin de verbinding A/17 in een hoeveelheid van 0,6 - 0,64 kg/ha significant beter dan de preparaten met daarin de verbinding A/17 in een drie keer hogere hoeveelheid (1,9 kg/ha).

De voorgaande Voorbeelden XVIII-XXIII en XXXVIII-XLIX laten zien, dat de preparaten volgens de uitvinding met twee of drie werkzame bestanddelen een synergistische fungicide- en acaricidewerking bezitten en gebruikt kunnen worden langs een eenvoudige en economische weg voor het gelijktijdig bestrijden van mijten en fungi.

C O N C L U S I E S

1. Synergistische fungicide-en acaricidepreparaten met twee of drie werkzame bestanddelen, m e t h e t k e n m e r k, dat de preparaten als werkzame bestanddelen in een gewichtsverhouding van 10:1 tot 1:10 en 20:1:1 tot 1:10:10 respectievelijk een N-alkyl(een)-N-(0,0-digesubstitueerd-thiofosforyl)-N',N'-digesubstitueerd glycineamide met formule 1 van het formuleblad bevat, waarin

R_1 en R_2 al dan niet gelijk aan elkaar alkyl met 1-4 koolstofatomen eventueel gesubstitueerd met één of twee halogeenatomen of alkoxy met 1-3 koolstofatomen, cycloalkyl met 3-6 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen of fenyl eventueel gesubstitueerd door halogeenatomen voorstellen,

R_3 staat voor alkyl met 1-6 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen en alkoxy-alkyl, waarin beide alkylresten 1-3 koolstofatomen bevatten,

R_4 en R_5 al dan niet gelijk aan elkaar alkyl met 1-4 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen voorstellen, of stellen

R_4 en R_5 al dan niet gelijk aan elkaar een waterstof, alkyl met 1-6 koolstofatomen, alkenyl met 2-6 koolstofatomen, cycloalkyl met 3-6 koolstofatomen, fenyl, benzyl, fenyl gesubstitueerd door één of twee alkylgroepen met 1-6 koolstofatomen of halogeenatomen en/of trihalogeenmethyl, alkoxyalkyl, waarin beide resten 1-3 koolstofatomen bevatten, een groep met formule $-(CH_2)_n-R_6$, waarin n 0-3 is, en R_6 1,2,4--triazolyl, 3-furyl, 2-furyl, 2-thienyl, pyrrolidinyl, pyranyl, pyridyl, 2-imidazolyl, 2-imidazolin--4-yl, oxazolyl, thiadiazolyl, piperidyl, morfolinyl, aziridinyl, thiolanyl, 1,3-dioxolanyl of

R_4 en R_5 te zamen met het aangrenzende stikstofatoom een hexamethyleeniminogroep voorstelt -

en Triforine en/of koper-oxy-chinolaat of cycloheximide of Mankozeb en/of benzimidazoolderivaat met de algemene formule 2 van het formuleblad, waarin

R_7 staat voor alkyl met 1-6 koolstofatomen eventueel gesubstitueerd door één of meer halogeenatomen, amino eventueel gesubstitueerd door methoxycarbonyl, cyano, een groep met formule CS-NH-R', waarin R' waterstofatoom, alkyl met 1-4 koolstofatomen, alkenyl met 2-4 koolstofatomen, alkynyl, alkoxycarbonyl, cycloalkyl, aryl of acyl voorstelt, verder kan R_7 op een 4-6-delige heterocyclische groep voorstellen met 1-3 heteroatomen gekozen door groepen zuurstof en/of zwavel en/of stikstof,

R_8 staat voor waterstof, $-CO-NH-C_4H_9$, $-CO-NH-(CH_2)_5-CN$, benzoyloxy of een groep met formule SO_2-R'' een alkyl met 1-4 koolstofatomen is, gesubstitueerd door één of meer halogeenatomen, cycloalkyl, amino eventueel gesubstitueerd door één of twee alkyl, of een 4-6-delige heterocyclische groep met 1-3 heteroatomen, gekozen uit een groep van zuurstof en/of stikstof,

R_9, R_{10}, R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar staan voor een waterstofatoom, halogeenatoom, alkyl met 1-4 koolstofatomen, alkenyl met 2-4 koolstofatomen, alkynyl met 2-4 koolstofatomen, elk eventueel gesubstitueerd door één of meer halogeenatomen, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, alkylthio, alkenylthio, alkynylthio, alkoxycarbonyl of acyl elk met maximaal 6 koolstofatomen, aryl, nitro, cyano, isocyanaten, thiocyanaten, iso-thiocyanaten, amino, sulfamoyl, aryloxy, $alkyl-SO_n$, $aryl-SO_n$ - waarin n 0-2 is,

of fenylaminederivaat met de algemene formule 3 van het formuleblad, waarin

X staat voor een waterstofatoom, alkoxycarbonyl-alkyl, waarin beide alkylresten 1-3 koolstofatomen, tetrahydro-2--oxo-3-furanyl, 2-oxo-3-oxazolidinyl, 3-methyl-4,5--isoxazol,-dion-imino,

Y staat voor waterstofatoom, alkyl met 1-4 koolstofatomen eventueel gesubstitueerd door 1-3 halogeenatomen, cycloalkyl met 3-6 koolstofatomen, alkoxy-alkyl, waarin beide alkylresten 1-3 koolstofatomen, fenyl,

benzyl of 4-6 ledige hetrocyclische groepen met 1-3 heteroatomen, gekozen uit de groep van een zuurstof en/of zwavel en/of stikstof bevatte, R_{13}, R_{14} en R_{15} onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom, halogeenatoom, alkyl met 1-3 koolstofatomen, alkenyl of alkynyl beide met 2-4 koolstofatomen voorstellen, en/of een verbinding met formule 4 van het formuleblad en/of Folpet en/of Captofol en/of Iprodion en/of Nystatine en/of Guintozeen en/ 3,4-diethoxyfenyl-isopropylcarbamaat.

2. Preparaten volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de preparaten in verhouding van 10:1 - 1:10 een verbinding met de formule 1, waarin R, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 en n de in conclusie 1 gedefinieerde betekenissen hebben en Triforine of koper-oxy-chinolaat of cycloheximide of Mancozeb en/of Carbendazim als werkzame bestanddeel bevatten.

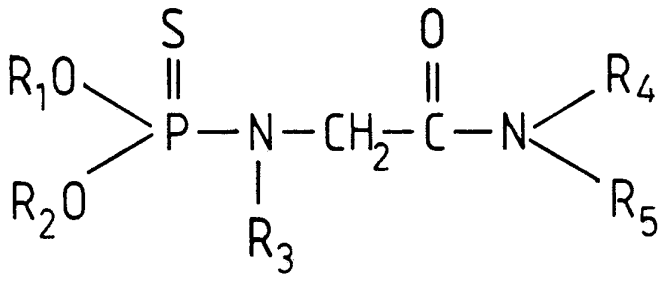
3. Preparaten volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat de preparaten in verhouding van 10:1 - 1:10 een verbinding met de algemene formule 1 van het formuleblad, waarin R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 en n de in conclusie 1 gedefinieerde betekenissen hebben en Triforine of Carbendazim als werkzame bestanddeel bevatten.

4. Preparaten volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat deze in een verhouding van 10:1:1 - 1:10:10 een verbinding met de algemene formule 1 van het formuleblad, waarin R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 en n dezelfde betekenis hebben als gedefinieerd in conclusie 1 - en bevatten naast Carbendazim en Triforine als werkzame bestanddelen.

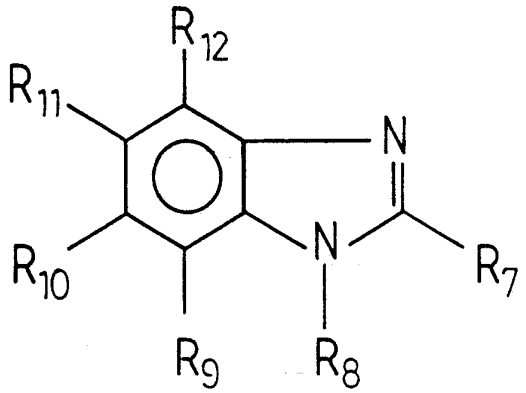
Behoort bij O.A.
t.n.v. Északmagyarországi Vegyimüvek,
Sajóbábony, Hongarije

FORMULEBLAD

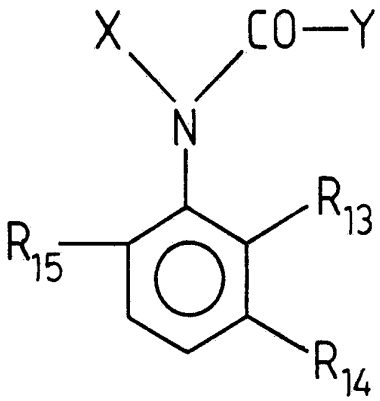
1



2



3



4

