DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(11) **257 574 A5** (19) **DD**

> 4(51) A 01 N 43/653 A 01 N 43/28 A 01 N 43/40

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 299 869 4

12.02.87 (22)

22,06,88 (44)

(31) 595/86-5 (32)

(33)

14.02.86

CH -

(71)siehe (73)

(72)Janicke, Reinhard, Dr., DE; Nyfeler, Robert, Dr., CH

Ciba-Geigy AG, 4002 Basel, CH (73)

Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD (74)

(54)Mikrobizide Mittel

(55) mikrobizides Mittel, Gemisch, Propiconazol, Fenpropidin, Synergismus, hohe Wirksamkeit, gegen Pilze, Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft mikrobizide Mittel mit synergistisch gesteigerter Wirkung gegen Pilze und Verfahren zu deren Anwendung. Mit der Erfindung werden hoch wirksame Mikrobizide bereitgestellt. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue mikrobizide Mittel zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Aktivität gegen Pilze aufweisen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Mittel hergestellt wird, bestehend aus 2 Wirkstoffen, Komponente(I)Propiconazol oder eines seiner Salze und Komponente(II)Fenpropidin oder eines seiner Salze. Komponenten (I) und (II)

$$C_{1} = \begin{pmatrix} C_{1} & C_{3}^{H} 7_{n} \\ C_{1} & C_{2}^{H} - C_{1}^{H} - C_{2}^{H} - C_{2}^{H$$

Patentansprüche:

1. Mikrobizide Mittel auf Basis von mindestens zwei Wirkstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der eine Wirkstoff Propiconazol der Formel I

$$C1 \xrightarrow{C_3H_{7n}} C1 \xrightarrow{C_3H_{7n}} CH_2 - N \xrightarrow{N} N$$
(I)

oder eines seiner Salze und der andere Wirkstoff Fenpropidin der Formel II

$$CH_{3} - CH_{2} - C$$

oder eines seiner Salze ist.

- 2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis I:II = 20:1 bis 1:20 beträgt.
- 3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis I:II = 5:1 bis 1:5 beträgt.
- 4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis I:II = 3:2 bis 1:3 beträgt.
- 5. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gewichtsverhältnis I:II = 10:1 bis 1:20 beträgt.
- 6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis I:II = 1:1 bis 1:5 beträgt.
- 7. Verwendung eines mikrobiziden Mittels gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen oder zur Verhütung von Pilzbefall.
- 8. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig eine durch Pilze befallene oder gefährdete Stelle mit a) dem Wirkstoff Propiconazol der Formel I

$$C1 - C1 \downarrow C_3H_7n$$

$$C1 - CC \downarrow CH_2-N \downarrow N$$

$$C1 - CC \downarrow CC \downarrow CH_2-N \downarrow N$$

$$C1 - CC \downarrow CC \downarrow CC$$

oder einem seiner Salze und mit b) dem Wirkstoff Fenpropidin der Formel II

oder einem seiner Salze behandelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft mikrobizide Mittel mit synergistisch gesteigerter Wirkung gegen Pilze und Verfahren zur Anwendung solcher Gemische.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Mittel gemäß vorliegender Erfindung basieren auf zwei Wirkstoffen, die beide als Ergosterin-Synthesehemmer bekannt geworden sind, jedoch zwei unterschiedlichen chemischen Klassen angehören.

Die Komponente I ist der Wirkstoff Propiconazol, 1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazol der Formel

oder eines seiner Salze. Der Wirkstoff wird in der GB-1,522,657 beschrieben. Die Komponente II ist der Wirkstoff Fenpropidin,1-(3-(4-tert.Butylphenyl)-2-methylpropyl)-piperidin der Formel

$$CH_{3} - C - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3} - N$$

$$C$$

oder eines seiner Salze. Beschrieben wird der Wirkstoff in der DE-OS 2752135.

herstellen, die beide Wirkstoffe I und II miteinander zu einem gemischten Komplex verbinden.

Propiconazol, die Komponente I, kann in vier stereoisomeren Formen vorliegen, die unterschiedliche fungizide Wirkung haben. Fenpropidin, die Komponente II, tritt in zwei enantiomeren Formen auf, die gleichfalls verschiedene fungizide Wirkung haben. Die Erfindung schließt Gemische reiner Isomeren I und II mit ein.

Unter den Säuren, die zur Herstellung von Salzen der Formel I oder II verwendet werden können, sind zu nennen: Halogenwasserstoffsäure wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und organische Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure oder 1,2-Naphthalin-disulfonsäure.

Der Begriff Salze schließt auch Metallkomplexe der beiden basischen Komponenten I und II ein. Diese Komplexe können wahlweise nur eine Komponente oder auch beide Komponenten unabhängig betreffen. Es lassen sich auch Metallkomplexe

Metallkomplexe bestehen aus dem zugrunde liegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten usw. der Elemente der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink usw. Bevorzugt sind die Nebengruppenelemente der 4. Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können ein- oder mehrkernig auftreten, d. h. sie können ein oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten, wie etwa bei den vorerwähnten Mischkomplexen aus Propiconazol und Fenpropidin.

In der Praxis setzt man vorteilhaft die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man auch weitere agrarchemische Aktivsubstanzen wie Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Wuchsregulatoren und Düngemittel, insbesondere aber weitere Mikrobizide, zufügen kann.

Es gehört zum Wissen des Fachmanns, daß sich das Fungizidspektrum eines Wirkstoffs in der Regel durch Zusatz eines zweiten Fungizids, das eine andere Wirkungsrichtung besitzt, verbreitern läßt. Der Fachmann wird dabei so vorgehen, daß er zwei Aktivsubstanzen kombiniert, die chemisch zueinander verträglich sind und die zweckmäßigerweise als Fungizide durch unterschiedliche biologische Mechanismen wirken. So beschreibt z. B. die GB-Anmeldung Nr. 2,110,934 fungizide Mischungen, bei denen die eine Komponente einen Adenosin-Desaminase-Hemmer, die andere einen Inhibitor für die Biosynthese des Ergosterins (in der Zellmembran des Pilzes) darstellt. In der GB-2,110,934 werden unter den Ergosterin-Inhibitoren sowohl Triazol-Derivate wie auch Piperidin-Derivate neben anderen Wirkstofftypen genannt.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung werden mikrobizide Mittel zur Verfügung gestellt, bestehend aus den fungiziden Wirkstoffen Propiconazol und Fenpropidin, die eine sprunghaft verbesserte Wirkung entfalten, die nicht nur derjenigen der Einzelkomponenten überlegen ist, sondern im Sinne eines Synergismus deutlich überadditiv sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Mikrobizide bereitzustellen, die eine hohe Wirksamkeit aufweisen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Mittel auf Basis von mindestens zwei Wirkstoffen, Komponente I
Propiconazol der Formel

C1
$$C_3^{H_{7n}}$$
 $C_3^{H_{7n}}$

oder eines seiner Salze und der Komponente II Fenpropidin der Formel

$$CH_{3} - C - CH_{2} - CH - CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

oder eines seiner Salze, hergestellt wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die zwei aus der gleichen Gruppe der Biosynthese-Hemmer des Ergosterins bekanntgewordenen fungiziden Wirkstoffe Propiconazol und Fenpropidin im Gemisch oder unmittelbar nacheinander eingesetzt eine sprunghaft verbesserte Wirkung entfalten, die nicht nur derjenigen der Einzelkomponenten überlegen ist, sondern im Sinne eines Synergismus deutlich überadditiv ist.

Von einer solchen Wirkstoffmischung werden darüber hinaus auch Krankheitserreger voll bekämpft, die gegen Fungizide aus der Klasse der Triazole verminderte Sensitivität zeigen.

Die vorliegende Erfindung stellt daher eine ganz wesentliche Bereicherung der Technik dar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist neben dem Zweikomponenten-Gemisch auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, das gekennzeichnet ist durch Behandlung einer durch Pilze befallenen oder gefährdeten Stelle in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig mit a) dem Wirkstoff Propiconazol der Formel I oder einem seiner Salze mit b) dem Wirkstoff Fenpropidin der Formel II oder einem seiner Salze, wobei die Salze auch so gewählt sein können, daß beide Wirkstoffe an einen Säurerest oder, im Falle eines Metallkomplexes, an ein zentrales Metall-Kation gebunden sind.

Günstige Mischungsverhältnisse der beiden Wirkstoffe sind I:II = 20:1 bis 1:20, besonders 10:1 bis 1:20, bevorzugt I:II = 5:1 bis 1:5. In vielen Fällen sind Mischungen vorteilhaft, bei denen das Mischungsverhältnis der reinen Aktivsubstanzen I:II = 1:1 bis 1:5. besonders 3:2 bis 1:3 beträgt, z. B. 2:5.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen I + II besitzen sehr vorteilhafte kurative, präventive und systemische Fungizid-Eigenschaften zum Schutz von Kulturpflanzen. Mit den vorliegenden Wirkstoffmischungen können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Mikroorganismen eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile von derartigen Mikroorganismen verschont bleiben. Dies trifft insbesondere auch auf Mikroorganismen zu, die gegen Fungizide aus der Triazol-Klasse leichte Resistenzen entwickelt haben.

Die Wirkstoffgemische sind gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomyceten (z.B. Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula); Basidiomyceten (z.B. die Gattungen Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); Fungi imperfecti (z.B. Botrytis, Helminthosporium, Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria und insbesondere Pyricularia). Die Wirkstoffgemische wirken systemisch. Sie können auch als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffgemische zeichnen sich durch besonders gute Pflanzenverträglichkeit und durch ihre Umweltfreundlichkeit aus.

Als Zielkulturen für die hierin offenbarten Indikationsgebiete gelten im Rahmen dieser Erfindung z. B. folgende Pflanzenarten: Getreide: (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben: (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst: (Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte: (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen: (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse: (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse: (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte: (Orangen, Zitronen, Grapefruit, Mandarinen); Gemüsesorten: (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lobeergewächse: (Avocado, Cinnamonum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weinreben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen (Blumen, Sträucher, Laubbäume und Nadelbäume wie Koniferen).

Diese Aufzählung stellt keine Limitierung dar.

Die Wirkstoffgemische der Formeln I und II werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet. Die Wirkstoffe der Formel I und die der Formel II können gleichzeitig, können aber auch nacheinander innerhalb 24 Stunden auf die zu behandelnde Fläche oder Pflanze gegeben werden, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Bindeoder Düngemitteln.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffgemisches das mindestens je einen dieser Wirkstoffe I und II enthält, ist das Aufbringen auf die oberirdischen Pflanzenteile, vor allem das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen und Aufwandmenge richten sich nach den biologischen und klimatischen Lebensbedingungen für den Erreger. Die Wirkstoffe können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung tränkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z. B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Die Verbindungen der Formeln I und II können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder nacheinander in einer flüssigen Zubereitung eines Wirkstoffs tränkt oder sie mit einer bereits kombinierten Zubereitung beschichtet. Darüber hinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten bei Pflanzen möglich, z. B. die gezielte Behandlung der Knospen oder der Fruchtstände.

Die Verbindungen der Kombination werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z. B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z. B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Gießen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 2kg AS/ha, insbesondere bei 100 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z. B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohle und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnußöl oder Soiaöl: oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z. B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z. B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z. B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden. Besonders vorteilhafte, applikationsfördernde Zuschlagstoffe, die zu einer Reduktion der Aufwandmenge führen können, sind ferner natürliche (tierische oder pflanzliche) oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Kephaline und Lecithine, wie z. B. Phosphatidylethanolamin, Phosphatidylserin, Phosphatidylgycerin, Lysolecithin, Plasmalogene oder Cardiolipin, die man beispielsweise aus tierischen oder pflanzlichen Zellen, insbesondere aus Hirn, Herz, Leber, Eidotter oder Sojabohnen gewinnen kann. Verwendbare Handelsmischungen sind z. B. Phosphatidylchlorinmischungen. Synthetische Phospholipide sind z. B. Dioctanoylphosphatidylcholin und Dipalmitoylphosphatidylcholin.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art der zu formulierenden Wirkstoffe der Formel I und II nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidemische zu verstehen.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden bedeutet "Wirkstoff" ein Gemisch aus I und II im Verhältnis 3:2 bis 1:3. (% = Gew.-%).

Spritzpulver	a)	b) .	c)
Wirkstoff	25%	50%	75%
Na-Ligninsulfonat	5%	5 %	•
Na-Laurylsulfat	3%	· <u> </u>	5%
Na-DiisobutyInaphthalinsulfonat		6%	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether (7–8 Mol Ethylenoxid)		2%	
Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
Kaolin	62%	27 %	

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Emulsions-Konzentrat	
Wirkstoff	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether	3%
(4–5 Mol Ethylenoxid)	
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%
Ricinusölpolyglykolether (35 Mol	4%
Ethylenoxid)	
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Stäubemittel	a)	b)
Wirkstoff	5%	8%
Talkum	95 %	
Kaolin		92%

Man erhält anwendungsfreie Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

Extruder Granulat

Wirkstoff	10 %
Na-Ligninsulfonat	2%
Carboxymethylcellulose	1%
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff	3%	6
Polyethylenglykol (MG 200)	3%	6
Kaolin	. 94%	6

(MG = Molekulargewicht)

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Fungiziden immer dann vor, wenn die fungizide Wirkung der Wirkstoffkombination größer ist als die Summe aus Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende Wirkung E für eine gegebene Wirkstoff-Kombination, z. B. zweier Fungizide, gehorcht der sogenannten COLBY-Formel (ursprünglich nur zur Berechnung des Erwartungswertes E von Herbizidmischungen verwendet):

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

wobei X = % Wirkung durch Fungizid I bei p g AS/ha

Y = % Wirkung durch Fungizid II bei q g AS/ha

E = Erwartete Wirkung der Fungizide I + II bei p + q g Aktivsubstanz per Hektar.

[1) COLBY, LR. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds 15, S.20-22.

2) LIMPEL and al., 1062 "Weeds control by ... certain combinations". Proc. NEWCL. Vol. 16, S. 48-53]

Wenn die tatsächlich beobachtete Wirkung (O) größer ist als die berechnete (E), so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, d. h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

Im nachfolgenden Beispiel wurde E gemäß obiger Gleichung berechnet.

Fungizide Wirkung gegen "Echten Mehltau" auf Winterweizen

In 11 cm tiefen Saatschalen (Fläche 30×40 cm) werden im Gewächshaus bei 20° C ca. 95 Pflanzen der Winterweizensorte "Kanzler" herangezogen. Im 2-Blatt-Stadium werden die Pflanzen mit einem Isolat von Erysiphe graminis tritici, inokuliert, das volle Sensitivität gegen DMI-Fungizide aufweist.

Bei Sichtbarwerden des Befalls 5 Tage nach Inokulation (3-Blatt-Stadium; Befall 10–12%) wird der Einzelwirkstoff bzw. das Fungizidgemisch als wäßrige Suspension mit einem Spritzbalken unter Feldbedingungen appliziert. Nach der Applikation wird die Veränderung des Befalls auf der bei Inokulation vorhandenen Blattfläche (Auswertung des Primärbefalls) in regelmäßigen Abständen bestimmt.

Es werden die in der Tabelle wiedergegebenen Aufwandmengen eingesetzt. Jeder der 16 Teilversuche läuft in

3 Wiederholungen. Im folgenden wird die Auswertung nach 22 Tagen bestimmt.

Tabelle Auswertung 22 Tage nach Applikation

Teilver-	g Aktivsubstanz/ha		D:1	E	0
suche Nr.	g Aktivsubs Wirk- stoff I	tanz/na Wirk- stoff II	Pilz- befall in %	% Wirkung berechnet (COLBY)	% Wirkung gefunden
1 (Kontrolle)			100		
. 2	10		97		3
3	30		47		53
4	50	_	16		84
5		10	95	-	5
6		30	87	***************************************	13
7		50	63		37
8	10	10	83	12	17
9	10	30	63	19	37
10	10	50	22	41	78
11	30	10	37	55	63
12	30	30	16	59	8 4
13	30	50	4	70	96
14	50	10	7 .	85	93
15	50	30	9	86	91
16	50	50	2	90	98

Wie ersichtlich, tritt bei ganz unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in den Teilversuchen Nr. 9 bis Nr. 16 eine synergistisch gesteigerte Fungizidwirkung auf.
Ähnliche synergistisch gesteigerte Wirkungen werden auch gegen Gerstenmehltau, Getreideroste (Puccinia spp.) und andere

Pathogene erzielt.