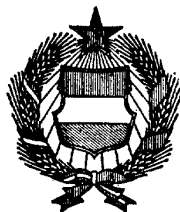


(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)
184955

A bejelentés napja: (22) 1981. IV. 30. (21) (1150/81)

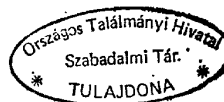
Elsőbbsége: (32) 1980. V. 3. (31) (P 30 17 123.4)
(33) Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: (41) (42) 1983. X. 28.

Megjelent: (45) 1987. VI. 30.

Nemzetközi osztályozás:

(51) NSZO₃
A 01 N 59/20
A 01 N 37/06



Feltalálók: (72)

Kraft Helmut műszaki ügyintéző, Wattenheim, Schumacher Heinz üzletember, Weinheim, Dr. Pommer Ernst-Heinrich vegyész, Limburgerhof, Dr. Schlotterbeck Dietrich vegyész, Limburgerhof, Dr. Ley Gregor vegyész, Wattenheim, Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas: (73)

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein, Német Szövetségi Köztársaság

(54) Komplex rézvegyületet tartalmazó kártevőirtószeres és eljárás a hatóanyagok előállítására

1

(57) Kivonat

A találmány hatóanyagként egy legalább 4 szénatomos szerves monokarbonsav vagy dikarbonsav vagy polikarbonsav rézamin-sóját tartalmazó kártevőirtószerre, elsősorban gombaölő-, illetve baktériumölő szerre, továbbá a rézamin-só előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A találmány szerinti hatóanyag valamilyen szerves sav rézsójának ammóniával vagy szénatomos aminnel való reagáltatásával, majd a szerves sav ammónium-sójának vizes oldatával való reagáltatásával vagy a szerves sav rézsójának ammóniával való reagáltatásával készül.

184955

A találmány komplex rézvegyületeket hatóanyagként tartalmazó kártevőirtószerekre — gomba-, illetve baktériumölőszerekre — vonatkozik.

A mezőgazdaságban már régóta használnak rézsókat haszonnövények gombabetegségei ellen. Hogy a rézzel való kezelés hatékonyságát az ültetvényeken hosszabb ideig fenntartsák, főképpen vízben nehezen oldódó vagy gyakorlatilag oldhatatlan szerves rézsókat, például réz-oxi-kloridot alkalmaznak. Az utóbbi időben ismeretessé váltak kis molekulású szerves karbonsavakon alapuló rézsókat tartalmazó olajos készítmények is (a Complex Química S. A. cég ismertetője a Complex—200-ról), és ezek azonos hatékonyság mellett lényegesen kevesebb rezet tartalmaznak, mint a szokásos készítmények.

Az 1 394 990 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás vízben oldható növényvédőszerrel keverhető kopolimereket ismerteti; ezek 20—60 sr akrilsav vagy metakrilsav, 20—70 sr alkil-akrilát vagy -metakrilát és 5—20 sr lágyító tulajdonságú monomer polimerizálásával készülnek. A savas kopolimerek rézsók alakjában is kombinálhatók növényvédőszerrel. Az említett nagy-britanniai szabadalmi leírás kitanítása alapján azonban saját kísérleteink szerint nem kaptunk felhasználható terméket, az eljárás nem volt reprodukálható.

A 2 807 293 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali iratból és a 3 900 504 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból gombaölő hatású réz-amin-komplexek ismeretesek, ezek azonban növények permetezéséhez nem alkalmazhatók, mert a növényeken nem tapadnak.

Egyszerű, réztartalmú komplexeket dolgoztunk ki, amelyeknek jó tulajdonságaik vannak, és különösen a növényvédelemben használhatók fel.

A találmány tehát mezőgazdasági kártevőirtószerekre, nevezetesen gomba-, illetve baktériumölőszerekre vonatkozik, amely sav-alkotórészként 60—100 s% akrilsavból és/vagy metakrilsavból és 0—40 s% akrilsav- vagy metakrilsav-észterből álló polikarbonsav réz-aminsóját 0,1—95 s% mennyiségben tartalmazza vízzel és tapadást fokozó adalékkal együtt.

A réz elsősorban ammónia-komplex alakjában lehet, de a komplexben az ammóniát részben kis molekulású, illékony amin, például metil-amin is helyettesítheti.

Nem szükséges, hogy növényvédőszer hatóanyagaként való felhasználásnál a réz-aminsó tiszta formában legyen.

A találmány szerinti növényvédőszerben a réz mennyisége előnyösen 0,01—10 s%.

A találmány szerinti rézsók a legegyszerűbben úgy állíthatók elő, hogy ammóniát vagy amint hozzáadunk egy jól oldódó rézsóhoz, például réz(II)-szulfáthoz, majd hozzáadjuk a polikarbonsavat. Az eljárást úgy is végezhetjük, hogy többé-kevésbé illékony sav rézsóját adott esetben ammóniával részben semlegesített polikarbonsavval reagáltatjuk, majd az elegyet ammóniával, illetve ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk. A reagensek koncentrációját lényegében molárisnak választjuk meg. A sav nagyobb feleslege kedvezőtlen; az ammónia vagy amin feleslege nem zavar, de ha a sztöchiometrikushoz képest kisebb a mennyiség, csapadék képződik, különösen akkor, ha vízzel a felhasználásra alkalmas koncentrációra hígítjuk.

A polimereket szokásos oldat-, kicsapósos, emulzió- vagy szuszpenzió-polimerizálással stb. állíthatjuk elő.

Például a monomereket oxigén kizárásával 1 : 1 térfogatarányú izopropanol és víz elegyben oldhatjuk, és így 10—50%-os oldatot készítünk. Ehhez hozzáadunk körülbelül 0,5—5% — a monomer tömegére vonatkoztatva — polimerizációs iniciátort, például azo-bisz-izobutironitrilt, és az elegyet 5 óra hosszat 80 °C-on melegítjük. A kapott polimert közvetlenül vagy elkülönítés után a találmány szerinti növényvédőszer hatóanyagának előállításához használjuk.

A találmányt a következő példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

6,7 sr metil-akrilátból és 13,3 sr akrilsavból készült, 46 K-értékű oldat-kopolimernek 96,25 sr vízzel és 3,75 sr tömény ammóniával készült oldatához keverés közben hozzáadjuk 30 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 75 sr vízzel és 45 sr tömény ammóniával készült oldatát. A kapott mélykék, víztiszta oldat jól tárolható, és vízzel bármilyen arányban elegyíthető. Az oldat réztartalma 2,87 s%.

2. példa

Az 1. példában leírt módon járunk el, de 6,7 sr etil-akrilát és 13,3 sr akrilsav 42 K-értékű oldat-kopolimerizátumát alkalmazzuk.

3. példa

Az 1. példában leírt módon járunk el, de 6,7 sr n-butil-akrilát és 13,3 sr akrilsav 41 K-értékű kopolimerizátumoldatát alkalmazzuk.

4. példa

25,1 sr akrilsav és 12,4 sr n-butil-akrilát 48 K-értékű kopolimerizátumának 1 : 1 arányú izopropanol és víz eleggyel készült 50%-os oldatához 37,5 sr vizet és 7,5 sr tömény ammóniát adunk. Ezután 60 sr kristályos réz(II)-szulfátot melegítés közben feloldunk 50 sr vízben és az oldathoz lehűlés után 120 sr tömény ammóniát adunk. A kapott oldatokat egyesítjük. Mélykék, víztiszta oldat képződik, amely vízzel bármilyen arányban hígítható és jól eltartható. Az oldat réztartalma 4,36 s%.

5. példa

12,5 sr akrilsav és 6,2 sr n-butil-akrilát 43 K-értékű kopolimerizátumának 1 : 1 arányú izopropanol és víz eleggyel készült 25%-os oldatához 37,5 sr vizet és 3,75 sr tömény ammóniát adunk. 20 sr kristályos réz(II)-szulfátot feloldunk 75 sr forró vízben. Az oldatot lehűtjük és hozzáadjuk 35 sr tömény ammóniát. A kapott két oldatot egyesítjük. A képződött oldat réztartalma 2,11 s%.

6. példa

4,5 sr akrilsavnak 20 K-értékű oldat-polimerizátumát feloldjuk 33 sr vízben és 10 sr tömény ammóniában, majd hozzáadjuk 30 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 60 sr tömény ammóniával készült oldatát. A kapott mélykék oldat jól tárolható és vízzel tetszőleges arányban hígítható. Az oldat réztartalma 5,53%.

7. példa

4,5 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 90 sr tömény ammóniával készült oldatához hozzácepegtetjük 4,5 sr akrilsav 20 K-értékű oldat-polimerizátumának 49 sr vízzel és 10 sr tömény ammóniával készült oldatát. Az oldat réztartalma 5,78 s%.

8. példa

15 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 10 sr vízzel és 40 sr tömény ammóniával készült oldatához keverés közben lassan hozzácepegtetjük 60 K-értékű polimetakrilsav propilénlikollal készült 25%-os 10 sr oldata és 10 sr víz elegyét. Mélykék, víztiszta oldatot kapunk, amely vízzel tetszőleges arányban elegyíthető. A híg oldat szobahőmérsékleten való megszáradása után vízben nehezen oldódó rézvegyület képződik.

9. példa

45 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 90 sr tömény ammóniával készült oldatához lassan hozzácepegtetjük 10 sr 50%-os, 25 K-értékű poliakrilsav, 10 sr tömény ammónia és 43 sr víz elegyét. A keletkezett mélykék víztiszta oldatot 1:1 arányban összekeverjük Acronal 567 D (R) műanyag diszperzióval. A képződött kekes, tejszerűen zavaros diszperzió-elegy vízzel tetszőleges arányban elegyíthető és megszáradása után vízálló bevonatot alkot.

10. példa

30 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 75 sr vízzel és 45 sr tömény ammóniával készült oldatához keverés közben hozzáadjuk 33 s% terc-butil-akrilát és 67 s% akrilsav 45 K-értékű kopolimerjének 75 sr-nyi 25%-os oldata, 37,5 sr víz és 3,75 sr tömény ammónia elegyét. A képződött mélykék oldat jól tárolható, vízzel tetszőleges arányban elegyíthető, és megszáradáskor durva, vízálló maradékot képez.

11. példa

40 sr kristályos réz(II)-szulfátnak 75 sr vízzel és 50 sr tömény ammóniával készült oldatához keverés közben hozzáadjuk 33 s% n-butil-akrilát és 67 s% akrilsav 40 K-értékű kopolimerje 25%-os 75 súlyrésznyi oldata, 10 sr olajsav, 37,5 sr víz és 25 sr tömény ammónia víztiszta oldatát. A képződött víztiszta, mélykék oldatot vízzel hígítva megfelelően tartós, zavaros permetlevet

kapunk, amely megszáradása után réztartalmú maradékot képez, ez vízzel keverhető, de nem oldódik.

Ha a találmány szerinti, a felhasználáshoz alkalmas koncentrációra hígított növényvédőszert a kezelendő tárgyakra, növényekre vagy növényrészekre juttatjuk, az oldat száradása után vízben nehezen vagy nem oldódó fémpolisó képződik, amely a tárgyon vagy a növényeken szilárdan tapad és gombaölő, illetve baktériumölő hatékonyságát hosszabb ideig megtartja.

Az új komplexeknek például kiváló gombaölő hatásuk van, és ez felülmúlja az eddig ismert réztartalmú gombaölőszereket. A találmány szerinti komplexek tehát minden olyan helyen felhasználhatók, ahol az organismusok nem kívánt módon megtelepedtek. Például baktériumok, algák, gombák, zuzmók és mohák ellen alkalmazhatók növényeken, valamint épületeken, így természetes és mesterséges köveken, homlokzatokon, burkolatokon, bevonatokon, valamint víznek kitett faszervezeteken. Az új komplexek különösen paradicsomon és burgonyán *Phytophthora infestans*, szőlőn *Plasmopara viticola*, komlón *Pseudoperonospora humuli*, répán *Cercospora beticola*, banánon *Cercospora musae*, almán *Venturia inaequalis*, teán *Exobasidium vexans*, kávé Hemileia vastatrix ellen hatásosak.

A találmány szerinti komplexeket tartalmazó növényvédőszerek váratlan módon növényi baktériumfertőzések ellen is hatásosak. Például a következő növényi károsodásokat okozó baktériumok ellen hatásosak: dohányon *Corynebacterium michiganense*, körtén és almán *Erwinia amylovora*, burgonyán *Erwinia carotovora*, uborkán *Pseudomonas lachrymans*, babon *Pseudomonas phaseolicola*, orgonán *Pseudomonas syringae*, banánon *Pseudomonas solanacearum*, káposztán *Xanthomonas campestris*, gyapoton *Xanthomonas malvacearum*, rizsen *Xanthomonas oryzae*.

A hatóanyagok és az ezekből szokásos módon, szokásos adalékokkal készült szerek az ismert, leghatásosabb réztartalmú szerekkel ellentétben nagyon jó növényi elviselhetőségükkel tűnnek ki érzékeny hasznosnövények, például körte és alma esetében is.

Az új növényvédőszereknek további előnyük, hogy adott esetben tiszta, vizes oldatként is felhasználhatók. Felhasználásuknak tehát környezetvédelmi előnyei is vannak az ismert réztartalmú szerekhez képest.

A találmány szerinti növényvédőszerek a hatóanyagot vizes oldatban tapadást javító adalékkal együtt tartalmazzák, és a hatóanyag-tartalom 0,1—95 s% lehet. Tapadást javító adalékként például sztirol és n-butil-akrilát polimerjének diszperziója alkalmas; kereskedelmi elnevezése Acronal 567 D (védjegy).

A találmány szerinti szerekhez egyéb hatóanyagok, például gyomirtószerek, rovarölőszerek, növekedést szabályozó szerek és gombaölőszerek hatóanyagai is hozzáadhatók.

A következő példákban mutatjuk be a találmány szerinti szerek biológiai hatékonyságát. A vizsgálatokat minden esetben olyan szerrel végeztük, amely 10 s% sztirol és n-butil-akrilát polimert is tartalmazott.

A) példa

Az 1—7. példák szerinti hatóanyagok gombaölő hatékonysága paradicsomon *Phytophthora infestans* ellen. Paradicsomleveleket („Professor Rudloff” fajta) meg-

permeteztünk 0,024, 0,012, 0,006 és 0,003 s% rezet (fémrézre vonatkoztatva) tartalmazó vizes oldatokkal. A permetréteg száradása után a leveleket megfertőztük a *Phytophthora infestans* spóraszuszpenziójával.

Ezután a növényeket vízpárával telített kamrában 16–18 °C-on tartottuk. Öt nap múlva a kezeletlen, de fertőzött kontroll növényeken a fertőzés olyan erősen elterjedt, hogy az anyagok gombaölő hatékonyságát meghatározhattuk.

A vizsgálatokból kitűnt, hogy 0,01 s% réztartalmú oldatok a fertőzést hatásosan meggátolják. Különösen kedvezőnek bizonyultak a 3., 4. és 5. példa szerinti hatóanyagok.

B) példa

Baktériumölő hatás körén *Erwinia amylovora* ellen.

a) Az *Erwinia amylovora* baktérium okozta tűzfoltossággal erősen fertőzött területen lévő körtefákat („Conference”-fajta) egyhetes időszakokban 10 alkalommal kezeltük az 1. példa szerinti hatóanyag 0,25 s%-os oldatával. A 40 kezelt fa közül csak egyen jelentek a fertőzés tünetei; azonos számú kezeletlen fa közül 37 fertőződött.

b) Az a) pontban leírtak szerint körtefákat megpermeteztünk a 2. példa szerinti hatóanyag 0,25 s%-os ol-

datával. 40 fa közül csak háromnál tapasztaltunk fertőzést.

A kezelt növényeken a növények károsodása nem volt megállapítható.

C) példa

A növények tűrőképessége

10 Kilenc leveles almasarjakat („Golden Delicious”-fajta) csepegősre permeteztünk 0,04 s% rezet (fémrézre vonatkoztatva) tartalmazó vizes oldattal. A növényeket 18 °C-on megvilágítás mellett klímakamrában tartottuk. A permetezés után 14 nappal meghatároztuk a növények károsodását.

15 Ebben a kísérletben azon koncentrációknál, amelyeknél az ismert „Complex 200” szer a leveleket már károsította (nekrózisok), például a 2. példa szerinti hatóanyag nem okozott károsodást.

Szabadalmi igénypont

25 Mezőgazdasági gomba-, illetve baktériumölőszer azal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,1–95 s% mennyiségben sav-alkotórészként 60–100 s% akrilsavból és/vagy metakrilsavból és 0–40 s% akrilsav- vagy metakrilsav-észterből álló polikarbonsav réz-aminsóját tartalmazza vízzel és tapadást javító adalékkal — előnyösen sztirol és n-butilakrilát polimerjével — együtt.