



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149797**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
27. JUNI 1984**

(51) Int. cl.<sup>3</sup> A 01 N 55/04

(21) Patentsøknad nr. 781466

(22) Inngitt 26.04.78

(24) Løpedag 28.10.77

(62) Avdelt fra søknad nr 773714

(61) Tillegg til patent nr. 147718

(41) Alment tilgjengelig fra 03.05.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 19.03.84

(30) Prioritet begjært 02.11.76, USA, 738001

(54) Oppfinnelsens benevnelse Middel til begrensnng av soppvekster.

(71)(73) Søker/Patenthaver M&T CHEMICALS INC.,  
Rahway, NJ 07065,  
USA.

(72) Oppfinner JOHN RICHARD BEDNARSKI,  
Flushing Queens County, NY,  
DAVID BUCHANAN RUSSELL,  
Westfield Union County, NJ,  
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,  
Onsagers Patentkontor, Oslo.

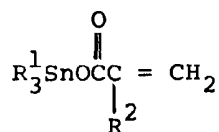
(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Den foreliggende oppfinnelse angår et middel til begrensning av soppvekster på avlinger i jordbruket, idet middelet inneholder kopolymerer med en triorganotinn-molekyldel. Oppfinnelsen angår nærmere bestemt tinnholdige polymerer som beholder virkningsfulle nivåer av biologisk aktivitet over lengre perioder enn hva tilfellet er for hittil kjente materialer.

Den biologiske aktivitet av polymerer som inneholder i det minste én triorganotinn-molekyldel ( $R_3Sn-$ ), er velkjent. Polymerer som er fremstilt ved polymerisasjon av triorganotinn-derivater av eten-umettede syrer, omfattende akrylsyre, metakrylsyre og vinylbenzosyre, er beskrevet i US-PS 3 167 473. De resulterende produkter anvendes som giftstoff i marine antigromalinger og i sammensetninger anvendt på matvareavlinger i jordbruket for å beskytte dem mot angrep av en rekke skadelige organismer, særlig sopp.

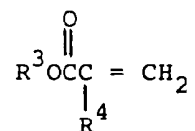
Det er nå funnet at den biologiske aktivitet av en bestemt organotinnholdig polymer, særlig hvis den utsettes for vann, påvirkes sterkt av i hvilken utstrekning polymeren sveller når triorganotinn-radikalene ( $R_3Sn-$ ) gradvis blir fjernet ved hydrolyse. Spesielt oppnås overlegne resultater hvis der i kopolymeren innlemmes en undergruppe som har en funksjonalitet på 3 eller mer, f.eks. en rest avledet fra 1,3-butandiol-glykoldimetakrylat, eten-glykol-dimetakrylat eller divinylbenzen.

Den biologisk aktive kopolymer i middelet fremstilles ved at i det minste én triorganotinn-forbindelse med den generelle formel



149797

i nærvær at et oppløsningsmiddel for monomerene omsettes med i det minste én kopolymeriserbar monomer med den generelle formel



og fra 0,01 til 10%, basert på den totale monomervekt, av et tverrbindende middel. Triorganotinn-forbindelsen utgjør fra 30 til 70 molprosent av den totale monomermengde.

De tverrbundne kopolymerer fremstilles ved vanlige metoder for oppløsningspolymerisasjon i nærvær av et inert væskeformet medium som fortrinnsvis inneholder i det minste ett flytende alifatisk eller sykloalifatisk hydrokarbon med fra 5 til 16 karbonatomer. Alternativt kan væsken om ønskelig inneholde inntil 50 volumprosent av i det minste ett flytende aromatisk hydrokarbon. I de ovennevnte formler betyr hver av de tre  $\text{R}^1$  et alkylradikal med 1-8 karbonatomer, eller et sykloalkyl- eller arylradikal. De tre  $\text{R}^1$ -radikaler kan være like eller forskjellige. Fremgangsmåter til fremstilling av asymmetriske triorganotinn-forbindelser er velkjente, f.eks. er en foretrukket metode beskrevet i US-PS 3 789 057.  $\text{R}^2$  og  $\text{R}^4$  velges hver for seg fra den gruppe som består av hydrogen- og metylradikaler, og  $\text{R}^3$  betyr et alkylradikal med 1-18 karbonatomer eller et sykloheksyl- eller fenylnradikal.

De triorganotinn-forbindelser som anvendes til fremstilling av de biologisk aktive polymerer, er derivater av akryl- eller metakrylsyre. Forbindelsene skaffes passende ved at man lar syren eller et annet egnet derivat, f.eks. en ester eller et halogenid, reagere med det ønskede oksyd, hydroksyd eller halogenid av triorganotinn-forbindelsen. Hvis et halogenid anvendes, utføres reaksjonen vanligvis i nærvær av en egnet syreakseptor, slik det er vel kjent i faget.

Foretrukne triorganotinn-forbindelser inneholder i alt fra 3 til 24 karbonatomer bundet til tinnatomet. Representative forbindelser av denne type er trimetyltinn-metakrylat, tri-n-butyln-tinnakrylat, tri-n-propyln-tinn-metakrylat, trioktyln-tinn-, tricykloheksyln-tinn-, og trifenyln-tinn-akrylater og trifenyln-tinn-metakrylat. Man lar én eller flere av disse forbindelser reagere med det tverrbindende middel og med minst én kopolymeriserbar monomer som for-

trinnsvis velges fra en gruppe bestående av estere av akryl- og metakrylsyrer. Vinylmonomerer, f.eks. vinylklorid, styren, vinylacetat og vinylbutyrat kan også med hell anvendes, i likhet med maleinsyre, akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid og akrylnitril.

Et hvilket som helst av de tverrbindende midler som vanligvis brukes i akrylesterpolymerer, kan anvendes til å redusere svelling og forlenge levetiden av de foreliggende biologisk aktive kopolymerer. Foretrukne tverrbindende midler omfatter divinylbenzen og estere avledet fra akryl- eller metakrylsyre og glykoler eller polyalkoholer med to, tre eller fire hydroksylgrupper. Egnede glykoler omfatter etenglykol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol og 1,4-cykloheksandiol. Anvendbare treverdige alkoholer omfatter glyserol og trimetylolpropan. Pentaerytritol er et eksempel på en fireverdige alkohol. Flerverdige fenoler, f.eks. pyrokatechol, resorcinol og Bisfenol-A (4,4'-isopropylidendifenol) er også egnede reagenser for fremstilling av de foreliggende tverrbindende midler. De tverrbindende midler inneholder i det minste to polymeriserbare dobbeltbindinger som ligger mellom til hinannen grensede karbonatomer. Spesifikke eksempler på anvendbare tverrbindende midler er som følger:

- 1,3-butandiol-dimetakrylat
- Etenglykol-diakrylat
- Etenglykol-dimetakrylat
- Bisfenol-A-dimetakrylat
- Dietenglykol-dimetakrylat
- Pentaerytritol-triakrylat
- Pentaerytritol-tetraakrylat
- Trietenglykol-dimetakrylat
- Trimetylpropan-trimetakrylat
- Tetraetenglykol-dimetakrylat
- Trimetylolpropan-triakrylat
- Tetraetenglykol-diakrylat
- Etoksyliert Bisfenol-A-dimetylakrylat
- Pentaerytritol-tetrametakrylat

I tillegg kan man anvende organotinn-forbindelser inneholdende 2 eller 3 akryl- eller metakrylsyrerester. Disse forbindelser er diorganotinn-diakrylater eller -dimetakrylat og monoorganotinn-triakrylater og -trimetakrylater.

149797

De hydrokarbonradikaler som er bundet til tinnatomet, velges fortrinnsvis fra samme gruppe som  $R^1$  i den tidligere angitte formel.

Konsentrasjonen av tverrbindende middel er fortrinnsvis 0,1-5% av den totale monomervekt.

Polymeren fremstilles ved oppløsning av den ønskede monomerblanding, innbefattet det tverrbindende middel, i et egnet flytende hydrokarbonmedium som tidligere spesifisert, inneholdende en fri-radikal-initiator. Polymerisasjonen kan utføres ved en hvilken som helst passende temperatur, skjønt en temperatur i området fra 40 til 90°C foretrekkes. Fri-radikal-initiatoren bør være oppløselig i polymerisasjonsmediet og oppvise en halveringstid på fra 20 min. til 120 timer ved polymerisasjonstemperaturen. Egnede initiatorer omfatter vanlige peroksyder og hydroperoksyder, f.eks. benzoylperoksyd og kumulhydroperoksyd. Initiatorkonsentrasjonen ligger vanligvis i området 0,001 - 0,01 molprosent basert på den totale monomermengde. Den totale monomerkonsentrasjon bør være fra 1,5 til 10 mol pr. l reaksjonsblanding, fortrinnsvis fra 2 til 5 mol/l, for oppnåelse av omdannelse til polymer på minst 95 prosent.

Flytende hydrokarboner som utgjør de foretrukne medier for fremstilling av de foreliggende kopolymerer, omfatter pentan, heksan, heptan, oktan, cykloheksan og cyklooktan. Blandinger som inneholder to eller flere av disse hydrokarboner, egner seg også. Slike blandinger er i handelen som petroleumseter, white-spirit, ligroin og Varsol (reg. varemerke). Polymerisasjonsmediet bør kunne tjene som oppløsningsmiddel for alle monomerene, den ferdige polymer og fri-radikal-initiatoren.

De fysiske og kjemiske egenskaper av tverrbundne polymerer fremstilt i henhold til den foreliggende fremgangsmåte ved bruk av flytende alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarboner inneholdende fra 5 til 16 karbonatomer, avviker betraktelig fra tidligere beskrevne organotinnholdige polymerer. De sistnevnte fås ved massepolymerisasjon, polymerisasjon i vandig emulsjon eller oppløsningspolymerisasjon i fravær av et tverrbindende middel. Eksempler på masse- og emulsjonspolymerisasjon er angitt i det ovennevnte US-PS 3 167 473. Graden av svelling av de foreliggende tverrbundne polymerer i vandig miljø er mindre enn for de polymerer som er beskrevet i det ovennevnte patentskrift. Dessuten er den hastighet som de tinnholdige bestanddeler avgis med fra poly-

meren ved hydrolyse, betraktelig lavere, men likevel tilstrekkelig for oppnåelse av detønskede nivå av biologisk aktivitet. De tverrbundne polymerer vil derfor beholde sin biologiske aktivitet over en lengre periode enn de polymerer som fremstilles ved andre, vanlige metoder.

Det er velkjent at de forskjeller i fysiske egenskaper og kjemisk reaksjonsevne som polymerer med samme monomersammensetning oppviser, er tegn på forskjeller i struktur, spesielt den rekkefølge som de gjentatte enheter er arrangert i langs polymermolekylet. Polymerer som er fremstilt ved bruk av flytende alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarboner med 5-16 karbonatomer, er særlig foretrukket, da det antas at polymerer fremstilt på denne måte oppviser en vekslende anordning av de gjentatte enheter. Dette kan forklares ut fra dannelsen av et kompleks mellom triorganotinnforbindelsen og de andre komonomerene. I nærvær av aromatiske oppløsningsmidler såsom xylen hindres kompleksdannelse mellom monomerene, noe som resulterer i en mer tilfeldig fordeling av de gjentatte enheter. Graden av veksling er selvsagt også avhengig av den relative konsentrasjon av de forskjellige toverdige monomerer og vil være tydeligst når disse monomerer foreligger i like store mengder. Kombinasjonen av tverrbinding og en vekslende struktur antas å være grunnen til den langsomme avgivelse av den triorganotinnholdige del, noe som kunne forklare den biologiske langtidsvirkning av de foreliggende polymerer. Det vil derfor være klart at like konsentrasjoner av triorganotinnforbindelser og andre toverdige komonomerer vanligvis foretrekkes, skjønt monomerblandinger inneholdende fra 30 til 70 molprosent av triorganotinnforbindelsen også gir anvendelige produkter.

De foreliggende tverrbundne biologisk aktive polymerer kan anvendes i form av sammensetninger inneholdende et inert fortynningsmiddel. Dette kan være et flytende hydrokarbon såsom benzen, toluen, nafta, white spirit eller liqroin. Det inerte fortynningsmiddel kan alternativt være et flytende dispergeringsmiddel som ikke tjener som oppløsningsmiddel for polymeren, f.eks. vann. Andre egnede inerte fortynningsmidler omfatter fortynningsmidler og bærere i fast form såsom talkum, kalksten eller diatoméjord.

149797

Hvor den biologisk aktive polymer anvendes i en sammensetning som inneholder et inert fortynningsmiddel, utgjør den biologisk aktive polymer typisk fra 0,01 til 80 vektprosent av den totale sammensetning. Fortrinnsvis utgjør den fra 0,2 til ca. 60% av sammensetningen.

Den spesielle sammensetning som anvendes og mengden av innlemmet biologisk aktiv polymer velges i henhold til det materiale som skal behandles, og den organisme man vil oppnå beskyttelse mot.

Sammensetninger ifølge oppfinnelsen som inneholder de biologisk aktive polymerer anvendes som aktive bestanddeler i oppløsninger som brukes innen jordbruksindustrien til behandling av planter, frø og såkorn, rotknoller o.l. De er av spesielt stor nytte i så henseende, da de oppviser en uventet og markant redusert giftvirkning overfor planter. Polymerer av trifenylyltinn-forbindelser (dvs. hvor  $R^1$  er fenyl) har spesielt lav giftvirkning overfor planter. Behandlingsmidler for jordbruket kan fremstilles i form av tørre eller fuktbare pulvere. De inneholder typisk hjelpestoffer eller bærere, f.eks. leire, diatoméjord, kalksten og talkum. Tørre pulvere anvendes uten videre behandling mens fuktbare pulvere dispergeres i et flytende fortynningsmiddel, fortrinnsvis vann, før de anvendes. I henhold til den foreliggende oppfinnelse utgjør den biologisk aktive polymer typisk fra ca. 1 til ca. 60 vektprosent av et sådant plantevernmiddel. Der hvor sammensetningen er et fuktbart pulver, foreligger typisk den biologisk aktive polymer i mengder på 10-60 vektprosent og fortrinnsvis 15-40 vektprosent av sammensetningen. Fuktbare pulvere kan påføres plantene ved dispergering av ca. 30-600 g fuktbart pulver i 100 l vann. Slike dispersjoner inneholder den biologisk aktive polymer i en konsentrasjon på 0,005-0,25 vektprosent, fortrinnsvis 0,01-0,5 vektprosent. Planten behandles med dispersjonen ved å sprøytes med 950 - 1420 l dispersjon pr. ha.

Et typisk fuktbart pulver som er sammensatt i henhold til oppfinnelsen, er angitt nedenfor:

149797

	<u>Vektandel</u>
Tverrbundet trifenyлтinn- metakrylat-kopolymer	20,0
Attapulcusleire <sup>1</sup>	76,0
Fuktemiddel <sup>2</sup>	4,0

<sup>1</sup>Vannholdig magnesium-aluminiumsilikat

<sup>2</sup>Inneholder 2,0 deler ligninsulfonat og 2,0 deler addukt av etenoksyd og nonylfenol (9 mol etenoksyd pr. mol fenol)

Dette fuktbare pulver kan dispergeres i vann i forholdet 120 g pulver pr. 100 l vann, og den resulterende dispersjon sprøytes over 1 daa plantevekst.

En foretrukket biologisk aktiv sammensetning basert på biologisk aktive polymerer ifølge oppfinnelsen er en sammensetning til bruk ved trykkforstøvning (aerosol). Slike aerosol-sammensetninger sammensatt i henhold til oppfinnelsen inneholder typisk et oppløsnings- eller fortynningsmiddel, et drivmiddel og som aktiv bestanddel de biologisk aktive polymerer ifølge oppfinnelsen.

En typisk forstøvnings-sammensetning inneholder ca. 10-30 vektprosent oppløsningsmiddel, 69-89 vektprosent drivmiddel og ca. 0,01-1,0 vektprosent biologisk aktiv polymer. En typisk sammensetning til bruk ved trykkforstøvning ifølge oppfinnelsen har følgende innhold:

	<u>Vektandel</u>
Tverrbundet tri-n-butyltinn- metakrylat-kopolymer	0,1
Toluen	0,15
Isopropanol	15,0
Drivmiddel (diklor-difluormetan)	84,75

Materialer behandlet med en hvilken som helst av de ovennevnte sammensetninger blir motstandsdyktige mot angrep av bakterier, sopp, meldugg og mugg for uventet lange bruksperioder.

De følgende eksempler belyser den foreliggende oppfinnelse:

#### Eksempel 1

Dette eksempel viser fremstillingen av en foretrukket tverrbundet triorganotinnholdig polymer. En polymerisasjonsreaktor med en kapasitet på 1 l utstyrt med et innløp for nitrogen, en vann-

149797

avkjølt kondensator, termometer og mekanisk drevet rører fikk tilført 158 g tributyltinn-metakrylat, 49 g metyl-metakrylat, 1,0 g 1,3-butandiol-dimetakrylat, 0,2 l heptan og 0,9 g benzoylperoksyd (svarende til 0,4% av den totale monomervekt). Innholdet i reaktoren ble varmet opp til 80°C i 18 timer for å gi en 95%'s omdannelse til polymer.

Den biologiske aktivitet av triorganotinnholdige polymerer skyldes hydrolyse av triorganotinn-molekylandelene til det respektive oksyd eller hydroksyd, som antas å være de aktive bestanddeler. Den hastighet som hydrolysen skjer med, vil derfor bestemme konsentrasjonen av aktive bestanddeler til enhver tid samt varigheten av den biologiske aktivitet, siden den aktive bestanddel lett kan fjernes fra substratet når den først er dannet. Det ville derfor være ønskelig å kunne beherske polymerens struktur. I de foreliggende polymerer oppnås dette ved et skjønnsomt valg av konsentrasjon av tverrbindings-middel og riktig flytende polymerisasjonsmedium.

#### Eksempel 2

I dette eksempel sammenlignes tverrbundne og ikke-tverrbundne polymerers biologiske aktivitet overfor bakterier og sopp. Et agar-næringsmiddel ble smeltet og podet med den ønskede organisme. Den podede agar ble så plassert i en petriskål, og en 6-mms brønn ble laget i agarens sentrum. Prøvematerialet ble så plassert i brønnen. Skålene ble avkjølt og holdt på en temperatur på 5°C i 24 timer, hvorefter de ble inkubert enten ved 37°C i 24 timer for bakterieprøving, eller ved 30°C i 5 dager for soppvekstprøving.

Etter at inkubasjonstiden var over, ble skålene undersøkt og prøvematerialenes aktivitet bestemt ved måling av avstanden mellom kanten av brønnen og den del som var fri for vekst av prøveorganismen. Avstanden i mm til den sone hvor veksten var blitt fullstendig forhindret, er en indikasjon på prøvematerialets aktivitet.

Prøvematerialer, prøveorganismer samt de tverrbundne og ikke-tverrbundne polymerers aktivitet er oppsummert i tabell 1.

149797

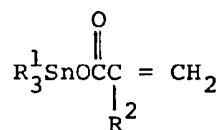
Tabell 1

Prøvemateriale	Bakterier		Soppvekster	
	Staphylococcus aureus	Pseudomonas aeruginosa	Aspergillus niger	Penicillium fumiculosum
Ikke-tverrbundet polymer (kontroll-prøve)	10	4	7	7
Tverrbundet polymer	6	3	5	5

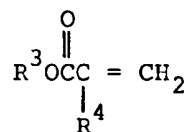
Tallene viser at de biologisk aktive polymerer er fyllestgjørende sopp- og bakteriedrepende midler. Den film som ble dannet av den tverrbundne polymer, hadde en mindre veksthindrende sone enn den ikke-tverrbundne polymer, hvilket tyder på langsommere hydrolysering av triorganotinn-gruppene.

## P a t e n t k r a v

1. Middel til begrensning av soppvekster på avlinger i jordbruket, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder et inert fast eller flytende fortynningsmiddel og en effektiv soppdrepende mengde av en biologisk aktiv kopolymer som er fremstilt ved at i det minste én triorganotinn-forbindelse med den generelle formel



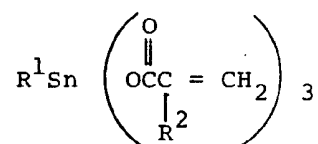
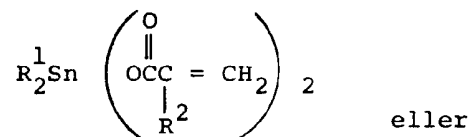
i nærvær av en polymerisasjons-initiator og et oppløsningsmiddel for monomerene omsettes med minst én kopolymeriserbar monomer med den generelle formel



149797

10

og 0,01 - 10%, regnet på den totale monomervekt, av et tverrbindende middel valgt fra divinylbenzen, forbindelser med formelen



eller estere av akryl- eller metakrylsyre med flerverdige alkoholer og fenoler, hvor de nevnte estere inneholder fra 2 til 4 rester av den nevnte syre, og hvor hver  $R^1$  velges fritt fra alkylradikaler med fra 1 til 8 karbonatomer og cykloalkyl- og arylradikaler,  $R^2$  og  $R^4$  velges hver for seg fra hydrogen- og metylradikaler, og  $R^3$  betyr et alkylradikal som inneholder fra 1 til 18 karbonatomer, eller et cykloheksyl- eller fenylnradikal.

2. Middel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det tverrbindende middel er avledet fra en toverdige alkohol.

3. Middel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den toverdige alkohol er 1,3-butandiol.