

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Oktober 2006 (19.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/108835 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 59/20 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)  
A01P 1/00 (2006.01) A01N 37/46 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;  
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/061508

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. April 2006 (11.04.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102005017738.7 15. April 2005 (15.04.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056  
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOLD, Randall, Evan  
[US/DE]; Birkenweg 3, 67283 Obrigheim (DE). ANGEL,  
Maximilian [DE/DE]; Bayernstr.12, 67105 Schifferstadt  
(DE). PFEIFFER, Thomas [DE/DE]; Forststr. 43a,  
67459 Böhl-Iggelheim (DE). SPEAKMAN, John-Bryan  
[GB/DE]; In Den Hahndornen 7, 67273 Bobenheim (DE).  
SCHNEIDER, Karl-Heinrich [DE/DE]; Am Keller-  
acker 20, 67271 Kleinkarlbach (DE). KÖHLE, Harald  
[DE/DE]; Am Büschel 13, 67273 Bobenheim (DE).  
SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str.  
30, 76829 Landau (DE). STROBEL, Dieter [DE/DE];  
Dackenheim Weg 23, 67273 Herxheim Am Berg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF POLYLYSINE IN BIOCIDAL FORMULATIONS CONTAINING COPPER

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYLYSIN IN KUPFERHALTIGEN BIOZIDEN FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of polylysine, polylysine derivatives, or a combination of polylysine and polylysine derivatives in biocidal formulations containing copper. The invention also relates to methods for controlling micro-organisms using the above-mentioned formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen bioziden Formulierungen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen basierend auf den vorstehend genannten Formulierungen.



WO 2006/108835 A2

## Verwendung von Polylysin in kupferhaltigen bioziden Formulierungen

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polylysin, Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen bioziden Formulierungen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen basierend auf den vorstehend genannten Formulierungen.
- 10 Der Einsatz von Kupfer zur Bekämpfung bakterieller Pflanzenkrankheiten, wie z.B. Feuerbrand oder diverser Blattfleckenkrankheiten verschiedener Gemüse, Zierpflanzen- und Obstbauarten ist in der Literatur bekannt (Canteros, 2002; Deckers, 1997; Gardan et al., 1986; Gracia Garza et al., 2002; Hopkins, 2004; Ritchie, 2002). Es werden heute vorwiegend wasserunlösliche Kupfersalze angewandt, wie z.B.
- 15 Kupferhydroxide, -oxychlorid, -carbonate, -oxalat, -sulfat, die eine antibakterielle Wirkung sowie eine gute Pflanzenverträglichkeit haben. Nach dem Aufkommen von Resistenz gegen Antibiotika, wie Streptomycin, in den fünfziger und sechziger Jahren wurde Kupfer stärker in die Bekämpfungsstrategie einbezogen (Thayer and Stall, 1961).
- 20 Polylysin wirkt bakterizid (Antimicrobial Agents and Chemotherapie 1983, Vol.24,1,107-113, The J. of Antibiotics" 1984, Vol.37, 11, 1449, Biochem. and Biophys. Res. Commun." 1984, 122, 401).
- 25 Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung von Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in kupferhaltigen Formulierungen die biozide Wirkung verbessert bzw. eine gleichbleibende biozide Wirkung bei verringerter Kupfer- bzw. Kupfersalzmenge bewirkt, wobei die biozide Wirkung der Mischung aus Kupfer und Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten über die biozide Wirkung der
- 30 Einzelkomponenten hinausgeht (Synergismus).
- Der Begriff "Polylysin" bezeichnet vernetzte und unvernetzte Polymere bzw. Oligomere des Lysins mit einer mittleren Molmasse (Gewichtsmittel) von 300 bis 2.000.000 g/Mol. Bevorzugt eingesetzt wird Polylysin mit mittleren Molmassen von 500 bis 100.000
- 35 g/Mol. Besonders bevorzugt ist Polylysin mit mittleren Molmassen von 1000 bis 50.000 g/Mol. Die Aminogruppen der Lysin-Einheiten können über die  $\alpha$ - und/oder  $\epsilon$ -Position verknüpft sein. Die Polymerketten können, insbesondere bei höhermolekularem Polylysin, durch Lysin vernetzt sein, indem beide Aminogruppen einer Lysin-Einheit zur Reaktion kommen, wobei die zweite Aminogruppe mit einer weiteren Polylysinkette
- 40 kondensiert ist. Vernetzungen dieser Art können in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Polylysins stattfinden.

Die Herstellung von Polylysin ist bekannt und kann z.B. nach dem in JP 97-33122 oder EP-A 256 423 beschriebenen Prozedere erfolgen. Während die Verknüpfung der Lysin-Einheiten biokatalysiert selektiv über die  $\epsilon$ -Aminogruppen erreicht werden kann, kann die Kondensation auch auf thermischem Wege erfolgen, z.B. bei Temperaturen über 100°C über die  $\alpha$ - und  $\epsilon$ -Aminogruppen, wobei die  $\alpha$ -Aminogruppen bevorzugt reagieren.

In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird unvernetztes Polylysin verwendet.

Der Begriff "Polylysinderivat" bezeichnet vernetzte und unvernetzte Copolymere bzw. Cooligomere des Lysins mit weiteren Monomeren, die zur Umsetzung mit Lysin befähigt sind. Zu den Monomeren zählen Amine und Diamine, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Alkyldiketene, Lactone, Lactame und Aminosäuren (US 6111057 und US 6034204), sowie Derivate der Carbon- und Dicarbonsäuren in Form ihrer Säure-Ester, -Amide, -Chloride und -Anhydride, wobei auch mehrere der aufgezählten Monomere als Mischungen mit Lysin kondensiert werden können. Weiterhin als Monomere geeignet sind Isocyanate und Diisocyanate. Eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer mittleren Molmasse (Gewichtsmittel) von 300 bis 2.000.000 g/Mol. Bevorzugt eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 500 bis 100.000 g/Mol. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Polylysinderivate mit einer Molmasse von 1000 bis 50.000 g/Mol. Bei den Polylysinderivaten können die enthaltenen Lysineinheiten über die Aminogruppen in  $\alpha$ - und/oder  $\epsilon$ -Position verknüpft sein. Die Polymerketten können, insbesondere bei höhermolekularen Polylysinderivaten, durch Lysin und/oder durch die zusätzlich enthaltenen Monomere vernetzt sein, indem bei einer Vernetzung über eine Lysineinheit beide Aminogruppen des Lysins (analog wie bei Polylysin a) zur Reaktion kommen, und/oder bei einer Vernetzung über eine zusätzlich enthaltene Monomereinheit die zweite funktionelle Gruppe des Monomers mit einer weiteren Kette eines Polylysinderivats reagiert. Vernetzungen dieser Art können in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen während der Herstellung des Polylysinderivats stattfinden.

Bevorzugt wird unvernetztes Polylysin verwendet.

Polylysin und Polylysinderivate können außerdem alkoxyliert (vgl. WO 00/71601) und vernetzt (vgl. WO 00/71600) sein. Im Gegensatz zu einer möglichen Vernetzung während der Polymerisation mit z.B. Lysin, findet diese Vernetzung gezielt und im Anschluss der Polymerisation statt. Als Vernetzer eignen sich die in WO 00/71600 genannten Verbindungen, wie z.B. Bisglycidylether von Polyethylenglykol. Durch die Wahl des Vernetzertyps und des Vernetzungsgrades können viskose Lösungen bis unlösliche Gele hergestellt werden. Die Wahl des Vernetzers kann auch die Filmeigen-

schaften (z.B. Dehnung, Reißfestigkeit, E-Modul, Klebrigkeit, Löslichkeit) der erfindungsgemäßen, Kupfersalze enthaltenden Zusammensetzungen beeinflussen. Dies ist besonders vorteilhaft, weil somit die Freisetzung der Kupferionen sowie die Haftung der Mischungen bzw. Komplexe bzw. deren Filme auf Oberflächen gesteuert werden kann.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird vernetztes Polylysin, insbesondere solches nach den in WO 00/71600 beschriebenen Verfahren erhältliches, verwendet.

10 Polylysin oder Polylysinderivate können aus Lysin in enantiomeren reiner Form, insbesondere aus dem L-Enantiomeren, oder aus dem D, L-Racemat oder einer Mischung daraus hergestellt werden. Die thermische Kondensation kann gemäß WO 00/71600 erfolgen.

15 Als Abkürzung für den Begriff "Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten" wird nachfolgend der Begriff "Polylysin" verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen in Materialien und/oder wässrigen Systemen sowie in Pflanzen und/oder Saatgut, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formulierung umfassend eine synergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz auf den jeweiligen Schädling oder auf oder in die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien oder wässrigen Systeme oder Pflanzen, Böden und/oder Saatgüter appliziert wird sowie die Verwendung einer synergistischen Mischung auf Polylysin und Kupfer in bioziden Formulierungen.

Unter dem Begriff "Mikroorganismus" sind hier sowohl Bakterien, welche Bakteriosen in Pflanzen verursachen können als auch Pilze, Hefen Bakterien und Algen, welche Schäden in Materialien oder technischen wässrigen Systemen verursachen zu verstehen, weiterhin Rickettsia- und Mykoplasma-ähnliche Organismen .

Der Begriff "biozide Formulierung" beschreibt hier Substanzen / Formulierungen, welche gegen Mikroorganismen in technischen Materialien oder wässrigen Systemen sowie in Pflanzenschutz eingesetzt werden können, vorzugsweise im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Bakteriosen in Pflanzen, wobei in einer ganz bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Begriff "biozid" mit dem Begriff "bakterizid" gleichzusetzen ist.

40 Bakterien, welche Bakteriosen in Pflanzen verursachen, sind z.B.:

Erwinia-Arten (*E. amylovora*: "Feuerbrand" bei Birne und Apfel, *E. carotovora*: „Nassfäulen“ bei Gemüse und Kartoffeln)

*Agrobacterium* –Arten: wie zum Beispiel *A. tumefaciens*, ein phytopathogenes Gram-negatives Bodenbakterium, welches bei infizierten Pflanzen die Bildung von krebsartigen Gebilden, sogenannte Wurzelhalsgallen verursacht und zahlreiche dikotyledone Pflanzen befallen kann. Über 640 Spezies von 331 Pflanzengattungen sind beschrieben (CMI, 1964-1986). *A. tumefaciens* kann Stein- und Kernobst, Rebe, Rosen, verschiedene Beerensträucher, Chrysanthemen sowie diverse Baumschulgehölzer befallen.

- 10 *Xanthomonas*-Arten, wie zum Beispiel *X. axonopodis*, *X. campestris*, *X. oryzae*, *X. translucens*) an verschiedenen Gemüsearten, Reis, Weizen und Zitrusfrüchten. So befällt zum Beispiel *X. campestris*, ein typischer samenbürtige Erreger, folgende Wirtspflanzen: grüne Bohne, Salat, Baumwolle, Alfalfa, *Brassica* spp., Cruciferen. Tomate, Paprika, Soja, Sorghum, Zierpflanzen und Blumenzwiebeln (wie z.B. Begonien, Geranien, Zinnia) Sträucher und Bäume wie Haselnuß, Pappel, Walnuß, Gräser (wie z.B. *Lolium*, *Festuca*, *Phleum*, *Poa*, *Arrhenatherum*, *Agrostis*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Dactylis*), Erdbeere, Zitrus und Pfirsich.

- 15 *Pseudomonas*-Arten wie z.B. *P. savastanoi*, *P. syringae*, *P. solanacearum* an Obstgehölzen, Gemüse, Nachschattengewächsen, wie Tabak, Tomaten, Kartoffeln und  
20 Hülsenfrüchten.

Gram-positive Erreger wie *Clavibacter michiganensis*, *Rhodococcus fascians* und *Streptomyces scabies* an Gemüsen und Kartoffeln Bei *C. michiganense* sind z.B. Tomaten, Paprika, Tabak natürliche Wirtspflanzen.

- 25 Pilze, welche Schäden in Materialien oder technischen wässrigen Systemen verursachen, sind

- Alternaria* spp. (z.B. *A. alternata*, *A. tenuis*), *Aspergillus* spp. (z.B. *A. niger*), *Aureobasidium* spp. (z.B. *A. pullulans*), *Chaetomium* spp. (z.B. *C. globosum*), *Cladosporium* spp. (z.B. *C. resinae*), *Coniophora* spp. (z.B. *C. puteana*), *Lentinus* spp. (z.B. *L. tigrinus*),  
30 *Penicillium* spp. (z.B. *P. expansum*, *P. funiculosum*, *P. glaucum*), *Polysporus* spp. (z.B. *P. versicolor*), *Sclerophoma* spp. (z.B. *S. pityophila*), *Trichoderma* spp. (z.B. *T. viride*)

- Wenn es sich bei den Materialien um cellulosehaltige Materialien handelt, wie Holz,  
35 sind unter dem Begriff Pilz

Holzverfärbende Pilze wie

- Ascomyceten wie *Ophiostoma* spp. (z.B. *O. piceae*, *O. piliferum*), *Ceratocystis* spp. (z.B. *C. coerulescens*), *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma* spp. (z.B. *S. pityophila*);  
40

Deuteromyceten wie *Aspergillus* spp. (z.B. *A. niger*), *Cladosporium* spp. (z.B. *C. sphaerospermum*), *Penicillium* spp. (z.B. *P. funiculosum*), *Trichoderma* spp. (z.B. *T. viride*), *Alternaria* spp. (z.B. *A. alternata*), *Paecilomyces* spp. (z.B. *P. variotii*); und Zygomyceten wie *Mucor* spp. (z.B. *M. hiemalis*);

5

und holzerstörende Pilze wie

Ascomyceten wie *Chaetomium* spp. (z.B. *C. globosum*), *Humicola* spp. (z.B. *H. grisea*), *Petriella* spp. (z.B. *P. setifera*), *Trichurus* spp. (z.B. *T. spiralis*);

10 Basidiomyceten wie *Coniophora* spp. (z.B. *C. puteana*), *Coriolus* spp. (z.B. *C. versicolor*), *Gloeophyllum* spp. (z.B. *G. trabeum*), *Lentinus* spp. (z.B. *L. lepideus*), *Pleurotus* spp. (z.B. *P. ostreatus*), *Poria* spp. (z.B. *P. placenta*, *P. vaillantii*), *Serpula* spp. (z.B. *S. lacrymans*) und *Tyromyces* spp. (z.B. *T. palustris*);

15 zu verstehen.

Hefen, welche Schäden in Materialien oder technischen wässrigen Systemen verursachen, sind

20 *Candida* spp. (z.B. *C. albicans*) und *Saccharomyces cerevisiae*

Bakterien, welche Schäden in Materialien oder technischen wässrigen Systemen verursachen, sind

25 *Citrobacter* spp. (z.B. *C. freundii*), *Desulfovibrio* spp. (z.B. *D. desulficans*), *Escherichia* spp. (z.B. *E. coli*), *Klebsiella* spp. (z.B. *K. pneumoniae*), *Proteus* spp. (z.B. *P. mirabilis*, *P. vulgaris*), *Pseudomonas* spp. (z.B. *P. aeruginosa*), *Staphylococcus* spp. (z.B. *S. aureus*), *Streptovorticillium* spp. (z.B. *S. rubrreticuli*)

30 Unter dem Begriff "Material" sind hier nichtlebende Materialien zu verstehen, wie sie in technischen und industriellen Prozessen anfallen oder für eine Verwendung in der Technik vorgesehen sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch die Kupfer/Polylysin Formulierungen vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Dispersionen, Klebstoffe, Leime, Kosmetika, Stärkelösungen, 35 Wachs- und Tonemulsionen, Papier, Schichten, Appreturen, Spinnbäder, Textilien, Leder, Rohhäute, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Holz, Anstrichmittel, Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe, Bohrer, gestrichene Stahlteile wie z.B. Schiffsrümpfe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Materialien sind 40 cellulosehaltige Materialien, ganz besonders bevorzugt Holz.

Unter dem Begriff "wässrigen Systeme" sind hier zum einen "wässrige technische Systeme" sowie "Erzeugnisse für technische Anwendungen auf Wasserbasis" zu verstehen.

- 5 Der Begriff "wässrigen Systeme" beschreibt im Rahmen dieser Erfindung Anlagen, insbesondere chemische Anlagen, Produktionsanlagen oder Maschinen verstanden werden, in denen Wasser oder überwiegend wässrige Gemische als Hilfsstoffe oder Reaktionsmedien eingesetzt werden. Beispiele umfassen Reaktionskessel, Vorratskessel, Heizkessel, Wasser-Kühlkreisläufe, Wärmetauscherkreisläufe, Brauchwasser-
- 10 kreisläufe, Ballastwassertanks, Fischfarmen oder Klimaanlage.

- Unter dem Begriff "Erzeugnisse für technische Anwendungen auf Wasserbasis" sollen im Rahmen dieser Erfindung Erzeugnisse auf Wasserbasis verstanden werden, die im technischen, industriellen, gewerblichen, handwerklichen oder im Bereich des Haushal-
- 15 tes eingesetzt werden. Der Begriff umfasst auch den Bereich der Lebensmittelindustrie. Der Begriff „Wasserbasis“ bedeutet in prinzipiell bekannter Art und Weise, dass das in den Erzeugnissen verwendete Löse- oder Verdünnungsmittel zum überwiegenden Teil aus Wasser besteht und nur geringe Mengen von mit Wasser mischbaren oder darin dispergierbaren organischen Lösemitteln zusätzlich vorhanden sind. Bevorzugt besteht
- 20 das Lösemittel nur aus Wasser. Beispiele für Erzeugnisse auf Wasserbasis umfassen insbesondere Beschichtungsstoffe, Anstrichstoffe, Tränkstoffe, Wasserbasislacke oder Farben, Druckfarben, wie beispielsweise Flexodruckfarben oder Ink-Jet-Tinten, Dispersionen wie beispielsweise Acrylat-, Styrol-Acrylat-Dispersionen, sowie die Formulierungen derartiger Dispersionen zur Anwendung beispielsweise als Wandfarbe, Lackie-
- 25 rung, Textilhilfsmittel. Weitere Beispiele umfassen Polyurethan-Dispersionen und deren Verwendung, beispielsweise zur Herstellung von Klarlacken für Holz, Papier oder Kunststofflackierungen.

- Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen in Materialien und/oder wässrigen Systemen sowie in Pflanzen und/oder Saatgut, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formulierung umfassend eine synergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz auf den jeweiligen Schädling oder auf oder in die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien oder wässrigen Systeme oder Pflanzen, Böden und/oder Saatgüter appliziert wird sowie die
- 30 Verwendung einer synergistischen Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz, in bioziden Formulierungen zur Verbesserung der bioziden Wirkung von Kupfer. Die Verbesserung der bioziden Wirkung besteht in einer Verringerung der Aufwandsmenge des Kupfer. Hierdurch wird auch die Umweltverträglichkeit verbessert, da Kupfer im Gegensatz zu organischen Verbindungen nicht abgebaut werden kann und
- 40 sich somit in Ökosystemen anreichert.

- Bevorzugt werden die Formulierungen umfassend eine synergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz zur Bekämpfung von Hefen, Bakterien und Algen, welche Schäden in Materialien oder technischen wässrigen Systemen verursachen, und in Pflanzen Bakteriosen verursachende Bakterien verwendet, besonders
- 5 bevorzugt zur Bekämpfung von Hefen, Bakterien und Algen, welche Schäden in Materialien oder technischen wässrigen Systemen verursachen, sowie von in Pflanzen Bakteriosen verursachenden Bakterien und ganz besonders bevorzugt zur Bekämpfung von in Pflanzen Bakteriosen verursachende Bakterien.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Hefen, Bakterien und Algen, welche Schäden in Materialien, vorzugsweise cellulosehaltigen Materialien, besonders bevorzugt Holz, verursachen.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung
- 15 Verfahren zur Bekämpfung von Bakteriosen in Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formulierung umfassend eine synergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz auf den jeweiligen Schädling oder auf die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Pflanzen, Böden und/oder Saatgüter appliziert wird sowie die Verwendung einer synergistischen Mischung aus Polylysin und mindestens einem
- 20 Kupfersalz in bioziden Formulierungen für den Pflanzenschutz zur Verbesserung der bioziden Wirkung von Kupfer.
- Für die Verwendung einer synergistischen Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz in bioziden Formulierungen, vorzugsweise in bakteriziden Formulierungen für den Pflanzenschutz kann man beispielsweise mindestens ein Kupfersalz mit
- 25 Polylysin versetzen, um so eine erfindungsgemäße biozide kupferhaltige Formulierung zu erhalten.
- Unter dem Begriff "Kupfersalz" sind ein- oder, vorzugsweise, zweiwertige Kupfersalze anorganischer und organischer Säuren zu verstehen, z.B. Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupferchlorid, Kupferdiammoniumchlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz, Kupferoxalat, Kupfertartrat, Kupfergluconat, Kupferglycinat, Kupferglutamat, Kupferaspartat,
- 35 Kupferglutonat, Kupferadipat, Kupferpalmitat, Kupferstearat, Kupfercaprylat, Kupferdecanoat, Kupferundecylenat, Kupferneodecanoat, Kupferlinoleat, Kupferoleat, Kupferborat, Kupfermethansulfonat, Kupfersulfamat, Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-
- 40 (3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat. Des weiteren kommen als Kupferverbindun-

gen Mischsalze mit Ammonium, Alkali- und Erdalkalimetallen in Frage. Beispiele hierfür sind Ammoniumkupfer(II)sulfat, Kupfer(II)magnesiumsulfat, Kupfernaphthenat, Kupfer-8-chinolate und Kupfer(II)kaliumsulfat. Vorzugsweise werden Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupfer(II)-acetatarsenit, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupfercarbonat, Kupferchlorid, Kupferdiammoniumchlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz und Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Kupfersulfat tribasisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenyl-salicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupfernaphthenat, Kupfer-8-chinolat und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat eingesetzt, besonders bevorzugt Kupferoxichlorid, Kupferactetat, Kupfercarbonat, Kupferoxichlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupfernaphthenat, Kupfer-8-chinolat und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat.

Das Gewichtsverhältnis von Polylysin zu Kupfer kann in weiten Bereichen variiert werden, es beträgt üblicherweise 100:1 bis 1:20, insbesondere 20:1 bis 1:20 Gewichtsteile, bevorzugt 7:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 5:1 bis 1:3 Gewichtsteile, insbesondere bevorzugt 3:1 bis 1:1 Gewichtsteile.

Die Formulierungen enthalten bevorzugt 0,01 bis 95 Gew.-% Polylysin und 0,01 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 50 Gew.-% mindestens eines Kupfersalzes, bezogen auf Kupfer, sowie optional weitere Inhaltsstoffe.

Somit können die erfindungsgemäßen Formulierungen wie folgt zusammengesetzt sein, wobei sich die Inhaltsstoffe zu 100 % ergänzen:

- a) 0,01 bis 80 Gew.-% Polylysin, 0,01 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Kupfersalze, bezogen auf Kupfer, und 0,01 bis 80 Gew.-% mindestens eines weiteren Wirkstoffes, und
- b) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, bevorzugt 0,1 bis 95 Gew.-%, oder
- c) 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 2 bis 6 Moläquivalente, bezogen auf Kupfer, einer basischen Stickstoffverbindung, oder

- d) mindestens ein weiterer Wirkstoff, üblicherweise 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 50:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10 (Gewichtsteile Wirkstoff: Kupfer), oder
- 5 e) ein oder mehrere für die Formulierung geeignete Hilfsmittel, bevorzugt 0,1 bis 98 Gew.-%, oder
- f) eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis e) genannten Komponenten

10

Der Begriff "mindestens ein weiterer Wirkstoff" d) bedeutet, dass neben Kupfer entweder ein oder mehrere weitere Wirkstoffe der oben genannten Zusammensetzung als weitere Komponenten zugefügt werden können.

- 15 Hierbei umfasst der Begriff "Wirkstoff" mikrobiozide Wirkstoffe -d.h. Bakterizide, Algizide, Molluskizide sowie Wirkstoffe gegen „sea animals“, wie sie sich auf Schiffsbodenanstrichen finden- sowie Pflanzenschutzwirkstoffe (Pestizide), welche Herbizide, Fungizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren und Bakterizide für den Pflanzenschutz umfassen.

20

Die folgende Liste von Mikrobioziden zeigt mögliche Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein:

- 2 - (Thiocyanomethylthio)-benzthiazol, 1- [ 2 - (2,4-Dichlor-Phenyl) -2(2-propenyl-oxy)-ethyl -1H-imidazol, 2,4,5,6-Tetrachlor-naphthenat, -benzoat, -salicylat, Mercapto-
- 25 -benzthiazol, 1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze, Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazoniumoxids, 2- (Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol, 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on, Trihydroxylenbisguanide, 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on f Magnesiumsalze, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, 3,5-
- 30 Dimethyltetrahydro-1,3,4,2H-thiadiazin-2-thion, Hexahydrotriazin, N,N-Methylolchloracetamid, 2-n-Octyl-4-isothiazolin-3-on, Oxazolidine, Diethyl-dodecylbenzyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid, Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid, Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-alkyl- (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) -ammoniumchlorid, Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Laurylpyridiniumchlorid, Laurylpyridiniumbisulfat, Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl) -ammoniumchlorid, Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid, n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid (Alkylrest: 40 % C<sub>12</sub>, 50 % C<sub>14</sub>, 10 % C<sub>16</sub>), Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniummethysulfat, n-Alkyl-dimethyl-
- 40 (1-naphthylmethyl) -ammoniumchlorid (Alkylrest: 98 % C<sub>12</sub>, 2 % C<sub>14</sub>), Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid, isophthalodinitril, Methy-

lenbisthiocyanat, Tributylzinnoxid, methyl-nitro-methan, Glutaraldehyd, Chloracetamid, Polyexamethyl, Bisoxazolidine, 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane.

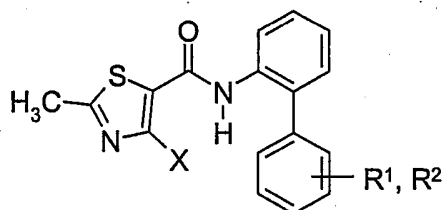
- Die folgende Liste von Bakteriziden für den Pflanzenschutz zeigt mögliche Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Kasugamycin, Oocthilonin, Oxolinsäure, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam und Terramycin.

- Die folgende Liste von Fungiziden zeigt mögliche Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein:

- Acylalanine z.B. benalaxyl, furalaxyl, metalaxyl, ofurace, oxadixyl,  
 Amin Derivate z.B. aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamin, tridemorph  
 anilinopyrimidines z.B. pyrimethanil, mepanipyrim or cyrodinyl,  
 Antibiotika z.B. cycloheximid, griseofulvin, kasugamycin, natamycin, polyoxin or streptomycin, validamycin A  
 Azole z.B. bitertanol, bromuconazole, cyazofamide, cyproconazole, difenoconazole, dinitroconazole, epoxiconazole, etridazole, fenbuconazole, fluquiconazole, flusilazole, flutriafol, fuberidazole, hexaconazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, perfurazoate, propiconazole, prochloraz, prothioconazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, thiabendazole triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazole, 5-Chloro-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, 2-Butoxy-6-iodo-3-propyl-chromen-4-one, 3-(3-Bromo-6-fluoro-2-methyl-indole-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazole-1-sulfonic acid dimethylamide,  
 Dicarboximides z.B. iprodion, myclozolin, procymidon, vinclozolin,  
 Dithiocarbamates z.B. ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamate, thiram, ziram, zineb,  
 heterocyclic compounds z.B. anilazine, benomyl, boscalid, carbendazim, carboxin, oxycarboxin, cyazofamid, dazomet, dithianon, ethirimol, dimethirimol, famoxadon, fenamidon, fenarimol, fuberidazole, flutolanil, furametpyr, isoprothiolane, mepronil, nuarimol, octhilionone, probenazole, proquinazid, pyrifenox, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazole, thifluzamid, thiophanate-methyl, tiadinil, tricyclazole, triforine, 3-[5-(4-Chloro-phenyl)-2,3-dimethyl-isoxazolidin-3-yl]-pyridine, bupirimate  
 nitrophenyl derivatives z.B. binapacryl, dinocap, dinobuton, nitrophthalisopropyl  
 phenylpyrroles z.B. fenciclonil oder fludioxonil,  
 Schwefel  
 organische Metallverbindungen z.B. fentin Salze

- Organophosphor Verbindungen z.B. edifenphos, Edifenphos, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-methyl, Fosetyl, Fosetyl-aluminium, Phosphorigesäure, verschiedene Phosphitsalze, wie Kalium- und Natriumphosphit
- Strobilurine z.B. azoxystrobin, dimoxystrobin, enestroburin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin oder trifloxystrobin,
- sulfenic acid Derivate z.B. captafol, captan, dichlofluanid, folpet, tolylfluanid, cinnemamides und Analoga z.B. dimethomorph, flumetover or flumorph, amide fungicides z.B. cyclofenamid or (Z)-N-[ $\alpha$ -(cyclopropylmethoxyimino)-2,3-difluoro-6-(difluoromethoxy)benzyl]-2-phenylacetamide;
- andere Fungizide z.B. acibenzolar-S-methyl, bentiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, cyflufenamid, cymoxanil, dazomet, diclomezin, diclocymet, diethofencarb, ethaboxam, fenhexamid, fentin-acetate, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminium, iprovalicarb, hexachlorobenzene, metrafenon, pencycuron, propamocarb, phthalide, toloclofos-methyl, quintozene, zoxamid, isoprothiolane, probenfos, zoxamide, Fluopicolide (Picobenzamid); Carpropamid, Mandipropamid, N-(2-{4-[3-(4-Chlorophenyl)-prop-2-ynyloxy]-3-methoxy-phenyl}-ethyl)-2-methanesulfonylamino-3-methylbutyramide, N-(2-{4-[3-(4-Chlorophenyl)-prop-2-ynyloxy]-3-methoxy-phenyl}-ethyl)-2-ethanesulfonylamino-3-methylbutyramide; Furametpyr, Thifluzamide, Penthiopyrad, Fenhexamide, 3,4-Dichloro-isothiazole-5-carboxylic acid (2-cyano-phenyl)-amide, Flubentiavalicarb, 3-(4-Chloro-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methylbutyrylamino)-propionic acid methyl ester, {2-Chloro-5-[1-(6-methyl-pyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-benzyl}-carbamic acid methyl ester, {2-Chloro-5-[1-(3-methylbenzyloxyimino)-ethyl]-benzyl}-carbamic acid methyl ester, flusulfamide, phthalide, hexachlorbenzene,
- Amide der Formel



- worin
- X für CHF<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>; und
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für halogen, methyl oder halomethyl; stehen.

Als weiterer Wirkstoff wird vorzugsweise ein Pestizid, besonders bevorzugt ein Fungizid oder Bakterizid für den Pflanzenschutz verwendet.

- In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Wirkstoff aus der Gruppe der Strobilurine, welche neben ihrer fungiziden Wirkung auch in der Lage sind,

Pflanzen gegen Bakteriosen zu immunisieren z.B. azoxystrobin, dimoxystrobin, e-nestoburin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, oryastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin oder trifloxystrobin, vorzugsweise pyraclostrobin verwendet.

- 5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können als weitere Wirkstoff pflanzenresistenzinduzierende Substanzen verwendet werden, wie z.B. Acibenzolar-S-methyl, 2,6-Dichlorisonikotinsäure, D,L-β-Aminobuttersäure, Kulturfiltrate von Bacillus subtilis-Stämmen, Menadion oder Prohexadione-Calcium, ein Wachstumsregulator mit pflanzenresistenzfördernden Eigenschaften.
- 10 ten.

- In erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltend eine synergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz, welche mindestens einen weiteren Wirkstoff enthalten, beträgt das Verhältnis des weiteren Wirkstoff zu Kupfer bevorzugt 50:1
- 15 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:1 bis 1:10 (Gewichtsteile Wirkstoff:Kupfer).

- Unter der Komponente (b) sind Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester zu verstehen. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden. Vorzugsweise verwendete
- 20 Lösungsmittel sind Wasser, N-Methylpyrrolidon (NMP), Cyclohexanon und gamma-Butyrolacton. Lösungsmittel sind in flüssigen Formulierungen üblicherweise in 0,1 bis 98 Gew.-% enthalten.
- 25

- Unter dem Begriff "basische Stickstoffverbindung" c) sind beispielsweise Ammoniak (Bildung von Kupferaminkomplexen), primäre und sekundäre Amine wie z.B. Ethylen-
- 30 diamin und Propylendiamin, vorzugsweise Ammoniak zu verstehen.

- Basische Stickstoffverbindungen sind optional in 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt in 1 bis 10, insbesondere 2 bis 6 Moläquivalenten bezogen auf Kupfer, in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten. Die Stickstoffverbindungen können auch in 1 Äquivalent, in weniger als 1 Äquivalent oder in noch geringerer Menge vorliegen. Auch höhere Mengen, wie bis zu 50 Äquivalenten sind möglich.
- 35

- Unter dem Begriff "für die Formulierung geeignete Hilfsmittel" e) sind üblicherweise folgende Substanzklassen zu verstehen:
- 40

Oberflächenaktive Stoffe wie Netzmittel, Haftmittel oder Dispergiermittel, Antischäumungsmittel, Verdicker, Trägerstoffe, Frostschutzmittel.

- 5 Trägerstoffe sind in festen Formulierungen üblicherweise in 0,1 bis 99 Gew.-% enthalten. Andere Hilfsmittel machen üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-% aus.

Die Bedeutung und entsprechende Verwendung der oben genannten Mittel richtet sich nach dem angestrebten Formulierungstyp sowie nach der Natur des Wirkstoffes.

- 10 Beispiele für Verdicker (d.h. Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand) sind beispielsweise Polysaccharide bzw. anorganische Schichtmineralien wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt) .
- 15

Als geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Sillikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

- 20 Des weiteren können bestimmte Bakterizide zur Stabilisierung der wässrigen Formulierung zugesetzt werden. Beispiele für geeignete Bakterizide sind Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas.

- 25 Beispiele für geeignete Frostschutzmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin.

- Beispiele für Trägerstoffe sind natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Beispiele für Emulgiermittel sind nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie nachfolgend genannt.
- 30

- Beispiele für oberflächenaktive Stoffe sind Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkyl-
- 35
- 40

arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose .

- 5 Beispiele für Formulierungstypen sind emulgierbare Konzentrate, Suspensionen, lösliche Konzentrate, dispergierbare Konzentrate, Pasten, Pastillen, benetzbare Pulver, Stäube (DP) oder Granulate (GR, FG, GG, MG), die entweder in Wasser löslich oder dispergierbar sein können. Gängige Formulierungstypen für die Saatgutbehandlung sind FS (flowable concentrates), LS (solutions), DS (powders for dry treatment), WS (water dispersible powders for slurry treatment), SS (water-soluble powders SS) und ES (emulsion).

Hierbei sind Produkte zur Verdünnung in Wasser

15 A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Lösung.

20

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

25

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

30

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

35

E Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lö-

40

sungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension.

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

- 5 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung.

10

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

- 75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion  
15 oder Lösung.

Produkte für die Direktapplikation sind:

H Stäube (DP)

- 20 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

- 25 0,5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden fein gemahlen und mit 95,5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

30 J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Kupfersalz-Polylysin-Mischung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

- 35 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder  
40 Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung von Kupfer/Polylysin gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netz-  
baren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet wer-  
den. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Sub-  
stanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,  
5 Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber  
auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und even-  
tuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Ver-  
dünnung mit Wasser geeignet sind.

10

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in  
größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und  
10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

15 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV)  
verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-%  
Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide,  
20 Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, die als Formulierungshilfsmittel er-  
wähnten bestimmten Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der An-  
wendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden zu den erfindungsgemä-  
ßen Mitteln üblicherweise im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

25 Generell ist zu sagen, dass die Herstellung dieser erfindungsgemäßen Formulierungen  
sowie die dafür benötigte Technologie ist dem Fachmann bekannt ist (vgl. US  
3,060,084, EP-A 707 445 (für flüssige Konzentrate), Browning, "Agglomeration", Che-  
mical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th  
Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, S. 8-57 und ff. WO 91/13546, US 4,172,714, US  
30 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558,  
US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New  
York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publi-  
cations, Oxford, 1989 und Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley  
VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001), D. A. Knowles,  
35 Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publish-  
ers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8).

So kommen zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten  
oder Öldispersionen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Ke-  
rosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-  
sprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xy-  
40

lol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

- 5    Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe  
10   sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste  
15   Trägerstoffe.

- Für feste, d.h. z.B. pulverförmige oder granuliert, Formulierungen werden vorzugsweise in Wasser weitgehend unlösliche Kupfersalze wie Kupferoxychlorid oder Kupferhydroxid verwendet. Für flüssige oder disperse Formulierungen werden vor-  
20   zugsweise lösliche Kupfersalze wie z.B. Kupfersulfat verwendet.

- Wie bereits oben erwähnt, kann die Herstellung erfindungsgemäßen Formulierungen dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. So kann z.B. die Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung, welche allein Kupfer als bioziden Wirkstoff enthält,  
25   kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man Polylysin mit mindestens einem Kupfersalz versetzt. Dies kann in fester Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten oder in flüssiger Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die unter (b) erwähnten. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen wird Polylysin aus praktischen Gründen bevorzugt als Hydrochlorid eingesetzt.  
30

- Bei der Herstellung in flüssiger Phase kann das Lösungsmittel nach erfolgter Herstellung entfernt werden oder als weitere Komponente (b) in der erfindungsgemäßen Formulierung verbleiben. Alternativ kann man eine feste erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem Lösungsmittel (b) auf bekannte Weise versetzen.  
35

- Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung enthaltend als weitere Komponente eine basische Stickstoffverbindung c) sowie ggf. ein Lösungsmittel (b) basiert vorzugsweise darauf, dass das Kupfersalz mit einer basischen Stickstoffverbindung c) umgesetzt bzw. gemischt wird. Das so erhaltene Umsetzungsprodukt wird mit den basischen Polylysin umgesetzt bzw. gemischt. Eine weitere bevorzugte Variante besteht  
40

darin, das Kupfersalz zunächst mit Polylysin umzusetzen bzw. zu mischen und dann die basische Stickstoffverbindung zuzugeben. Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die Lösungsmittel (b).

5

Des weiteren können bei der Herstellung auch Hilfsmittel (e) zugesetzt werden.

Falls erforderlich, kann das erhaltene Endprodukt vor weiterer Verarbeitung getrocknet werden.

10

Erfindungsgemäße Formulierungen, welche zusätzlich mindestens einen weiteren Wirkstoff (d) enthalten, können dadurch hergestellt werden, dass Kupfer und Polylysin zusammen mit mindestens einem weiteren Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt wird und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

15

Die Herstellung der Formulierung mit dem weiteren Wirkstoff sowie mit den für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln kann in fester oder flüssiger Phase erfolgen.

20

Des weiteren kann eine Formulierung, welche allein Kupfer als bioziden Wirkstoff enthält, mit Polylysin und mindestens einem weiteren Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert werden.

25

Als Ausgangsbasis für die biozide Formulierung können auch kommerziell erhältliche Kuperformulierungen verwendet werden.

Copper-Count-N\*, Cupromin \*(Kupferammoniumcarbonat)

Carbocob\*, Carbocop\*, Carboflow\* (Kupfercarbonat)

30 Aciocide\*, Cudrox\*, Cuidrox\*, Blue Shield\*, Kocide\*, Spin Out\*, Hidrocop, Hidroflow\*, Hydrocop\*, Champ\* DP, Champ\*, Formula2\*, Champinion\*, Comac Parasol\*, Cuproxide\*, Parkens\*, Funguran-OH\*, Hermoo Koperhydroxide\*, Koicide\*, KOP\* Hydroxide, Qeusturan\*, Nu-Cop\*, Bordelesa\*, FT-2\*, Poltiglia Caffaro\*, Bordocop\*, Bordoflow\*, Comac\* (Bordeaux Brühe)

35 Flo-Bordo\* (Bordeaux Brühe und Kupferhydroxid)

Chapco Cu-Nap\*, Troysan\*, Wittox C\*, Wiltz-65\* (Kupfernaphthenat)

Chem Copp\*, Chemet AGcopp 75\*, Cuprocop\*, Cuprox\*, Nordox Super 75, Oleo Nordox\*, Nordox\* S-45, Nordox\* 50, Nordox\* AgroTech, Parkenox-50, Parkens, Caocobre\*, Copper Sandoz\*, Cupra\*, Nordox\*, Ploxiram (Kupferoxid)

40 Coptox\*, Aviocaffaro\*, Cuporcaffaro\*, Neoram\*, Pasta Caffaro\*, Polvere Caffaro\*, Rame Caffaro\*, Criscobre\*, COC\*, KOP\* OXY-85, CO-TOX\*, Oxicop\*, Oxycop\*, Oxiflow,

- Cuprarikh-35\*, Cuprarikh-50\*, Parkens\*, Cuprozin\*, Nicuran\*, Combat\*, BluDiamond\*, TopGun\*, Recop\*, Kupoxil\*, Acicio\*, Agro-Bakir\*, Agroram\*, Blitox\*, BlueCap\*, Bluevit\*, Cobox\*, Cobre Lainco\*, Coprantol\*, Cupramar\*, Cupravit\*, Copter\*, Coupradin\*, Cris-cobre\*, Crystal\*, Cuprenox\*, Cuprex\*, Cuprossina\*, Cuproflow\*, Cuproxima\*, Devicopper\*, Dhanucop\*, Dongoxyclorea\*, Hektas Bakir\*, Hilcopper\*, Kapper\*, Koruma Bakir\*, Micorsperse\*, Midiltipi Virfix Bakir\*, Perecopper\*, Pol-Kupritox\* (Kupferoxychlorid)
- 5 Oxycop Dry S\*, Copro\*, Coxysul\*, CS-56\*, COCS\*, CSC\*, Oxycop\* (Kupferoxychlorid-sulfat)
- Mitrol PQ\*, Oxichem\*, PQ-8\* (Kupfer-8-chinolat)
- 10 Bouille Bordelaise RSR\*, Hektas Goztasi\*, Sulfacop\*, Sulfacob\*, Parkens\*, Triangle Brand\*, KT-19827\*, Phyton-27\*, (Kupfersulfat)
- Ramenox P.B. (Kupfersulfat und Bordeaux Brühe)
- Cuprofix\*, Disperss\*, Cuprofix\* MZ Dispers\* Basic Copper 53\*, Cop-O-Zinc 25-25\*, Basicop\*, Basiflow\*, Tricop\*, Copper Powder\*, Flurame\*, KOP 300\*, (Kupfersulfat (ba-
- 15 sisch))
- Sultricot\*, Sultricot\*, Sultriflow\*, Tribaflow\*, Cuproxat\*, Flurane\*, Idorame\*, King\* (Kupfersulfat (tri-basisch))

\*Handelsname/®/TM

20

Als Ausgangsbasis für die biozide Formulierung können auch kommerziell erhältliche Kuperformulierungen verwendet werden, die einen weiteren Wirkstoff enthalten, wobei unter dem Begriff Wirkstoff die oben erwähnte Definition zu verstehen ist.

- 25 Des weiteren kann man eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen bioziden Wirkstoff mit Polylysin und mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren Wirkstoffes, welche kein Kupfer oder Polylysin enthält, versetzt werden. Eine derartige Formulierung bezeichnet vorzugsweise alle Formulierungen fungizider oder bakterizider Wirkstoffe oder von Wirkstoffen, welche eine Resistenzinduktion in
- 30 Pflanzen hervorrufen. Hierbei kann diese agrochemische Formulierung eines weiteren Wirkstoffes, welche kein Kupfer oder Polylysin enthält, auch eine kommerziell erhältliche Formulierung sein.

- Wie bereits erwähnt, betrifft die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen in technischen Materialien und wässrigen technischen Sys-
- 35 temen sowie von Bakteriosen in Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formulierung umfassend eine synergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz auf den jeweiligen Schädling oder auf die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien oder wässrigen technische Systeme oder Pflanzen, Böden
- 40 und/oder Saatgüter appliziert, vorzugsweise Verfahren zur Bekämpfung von Bakteriosen in Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formulierung umfassend eine sy-

nergistische Mischung aus Polylysin und mindestens einem Kupfersalz auf den jeweiligen Schädling oder auf die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Pflanzen, Böden und/oder Saatgüter appliziert.

- 5 In wässrigen industriellen Systemen wird die erfindungsgemäße Kupfer/Polylysin Formulierung beispielsweise dem Kühl- oder Wärmetauscherkreislauf, oder aber dem Erzeugnis, also beispielsweise der wässrigen Dispersion, zugesetzt. Der Fachmann wird weiterhin auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung im zu schützenden Produkt bzw. System achten. Die verwendete Konzentration richtet sich nach dem gewünschten
- 10 Einsatzzweck und wird vom Fachmann entsprechend gewählt. So wird der Fachmann zur langfristigen Prävention im Regelfalle nur eine relativ geringe Menge des bioziden Additivs einsetzen. Muss ein plötzlicher Befall mit Mikroorganismen bekämpft werden, so wird er eine höhere Konzentration auswählen.
- 15 Bei der Anwendung in wässrigen Systemen wird die Kupfer in Mengen von 0,001 bis 5 Gew. % bevorzugt 0,005 bis 1 Gew. % und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew. % eingesetzt.

- Im Pflanzenschutz betragen die Aufwandmengen an Kupfer 10 – 2000 g Cu/ ha, bevorzugt 20 – 600 g Cu/ha und besonders bevorzugt 50 – 300 g Cu/ha.
- 20

- Die erfindungsgemäße Formulierung kann auch in einem Verfahren zum Schützen von Materialien, vorzugsweise Cellulosehaltigen Materialien, vorzugsweise Holz durch Aufbringen einer erfindungsgemäße Formulierung auf die Oberfläche des Materials eingesetzt werden.
- 25

- Bei der Anwendung im Materialschutz richtet sich die Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Formulierung nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,0001 g bis 2
- 30 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Kupfer pro Kubikmeter behandelten Materials. Die Anwendung im Holzschutz ist bevorzugt.

- Das Verfahren zur Bekämpfung von Bakteriosen in Pflanzen erfolgt durch die Applikation der erfindungsgemäßen Formulierungen durch Besprühen oder Bestäuben der
- 35 Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Hierbei kann die Applikation der bioziden Zusammensetzungen curativ, eradikativ oder protektiv erfolgen.

- Bei der Bekämpfung von Bakteriosen in Pflanzen liegen die Aufwandmengen des
- 40 Wirkstoffes Kupfer je nach Art des Kupfersalzes und des gewünschten Effekts bei 10 –

2000 g Kupfer/ ha, bevorzugt 20 – 600 g Kupfer /ha und besonders bevorzugt 50 – 300 g Kupfer /ha..

- 5 Die vorliegende Erfindung umfasst auch Saatgut, welches mit den erfindungsgemäßen Formulierungen behandelt wurde. Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Kupfer von 0,1 bis 10kg/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 5kg/100 kg, insbesondere 1 bis 2,5kg/100 kg Saatgut verwendet.

- 10 Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Formulierungen (oder Zusammensetzungen) für die Bekämpfung einer Vielzahl von Bakteriosen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Bekämpfung von Mikroorganismen in Materialien und wässrigen Systemen sowie von Bakteriosen in Pflanzen sowie, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formulierung enthaltend eine synergistische Mischung aus Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten und mindestens einem Kupfersalz auf den jeweiligen Schädling oder auf oder in die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien oder wässrigen Systeme oder Pflanzen, Böden und/oder Saatgüter appliziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Bakteriosen in Pflanzen durch Applikation einer Formulierung enthaltend eine synergistische Mischung aus Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten und mindestens einem Kupfersalz auf die vor der Bakteriose zu schützenden Pflanzen, Boden und/oder Saatgüter bekämpft werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten zu Kupfer 100:1 bis 1:20 beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass neben mindestens einem Kupfersalz und Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten als weitere Komponenten
- b) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, oder
  - c) eine basische Stickstoffverbindung, oder
  - d) mindestens einem weiteren Wirkstoff, oder
  - e) für die Formulierung geeignete Hilfsmittel, oder
  - f) eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis e) genannten Komponenten
- verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als weiteren Wirkstoff d) ein Fungizid einsetzt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als weiteren Wirkstoff d) ein Fungizid aus der Klasse der Strobilurine einsetzt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine synergistische Mischung aus mindestens einem Kupfersalz und Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten in Gewichtsverhältnissen von 1:7 bis 10:1, bezogen auf Kupfer eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eine basische Stickstoffverbindung in 1 bis 10 Moläquivalenten, bezogen auf Kupfer eingesetzt wird.
- 15 9. Verwendung einer synergistischen Mischung aus Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten und mindestens ein Kupfersalz in bakteriziden Formulierungen.
- 20 10. Verwendung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Kupfersalz mit Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten versetzt.
11. Saatgut behandelt mit einer Formulierung enthaltend eine synergistische Mischung aus mindestens einem Kupfersalz und Polylysin oder Polylysinderivaten oder einer Kombination aus Polylysin und Polylysinderivaten.