

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160910 B

(21) Patentansøgning nr.: 1941/81

(51) Int.Cl.⁵

A 01 N 37/06

(22) Indleveringsdag: 01 maj 1981

C 07 C 57/04

(41) Alm. tilgængelig: 04 nov 1981

(44) Fremlagt: 06 maj 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 maj 1980 DE 3017123 14 jun 1980 DE 3022432 18 okt 1980 DE 3039409

(71) Ansøger: *BASF Aktiengesellschaft; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Helmut *Kraft; DE, Heinz *Schumacher; DE, Ernst-Heinrich *Pommer; DE, Dietrich *Schlotterbeck; DE, Gregor *Ley;
DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Planteforligeligt kobberaminsalt af en polycarboxylsyre med fungicid og baktericid virkning samt fremgangsmåde til bekæmpelse af planteangribende svampe eller bakterier**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1941-81

Kobberaminsaltet er et salt af en organisk monocarboxylsyre med 4 carbonatomer eller derover, en dicarboxylsyre eller en polycarboxylsyre. Kobberaminsaltet udviser en udpræget grad af planteforligelighed. Det kan anvendes som plantebeskyttende fungicid eller bactericid.

Syren kan være en polymer, f.eks. en acryl eller methacrylsyre-homo- eller -copolymer.

Kobbersalt har allerede i lang tid været anvendt i landbruget til bekæmpelse af svampesygdomme på kulturplanter. For at opretholde aktiviteten af kobberbehandlingen på kulturer over et længere tidsrum anvender man for det meste uorganiske kobbersalte, der er tungtopløselige eller uopløselige i vand f.eks. kobberoxychlorid. I den senere tid er også olieagtige formuleringer af kobbersalte på basis af lavmolekylære organiske carboxylsyrer blevet kendt (se teknisk bulletin fra firmaet Complex Quimica S.A. om Complex-200), hvilke ved samme aktivitet udviser et betydeligt lavere kobberindhold end de sædvanlige produkter.

Desuden er der allerede i GB patentskrift nr. 1 394 990 angivet vandopløselige copolymere, der dannes ved polymerisation af 20 til 60 dele acrylsyre eller methacrylsyre, 20 til 70 dele alkylacrylat eller -methacrylat og 5 til 20 dele af en blødgørende monomer, og i hvilke der indlejres plantebeskyttelsesmidler. De sure copolymere skal derved også kunne kombineres i form af deres kobbersalte med plantebeskyttelsesmidlet. Ved nogle forsøg på at reproducere dette GB patentskrift fremkommer der dog ingen brugbare produkter.

Endelig kender man fra DE offentliggørelsesskrift nr. 2 807 293 og USA patent nr. 3 900 504 kobberaminkomplekser med fungicid virkning, men disse egner sig dog ikke til besprøjtning af planter, da de ikke adhærer på disse.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der angivet simple, kobberholdige komplekser med gode egenskaber til plantebeskyttelse.

Opfindelsen angår således et planteforligeligt kobberaminsalt af en polycarboxylsyre, hvilket salt er ejendommeligt ved, at det som syrebestanddel indeholder 60-100% acrylsyre og/eller methacrylsyre og 0-40% acrylsyre-

eller methacrylsyreester. Sådanne salte har en særlig kraftig adhæsion til overfladen af planter.

5 Kobberet foreligger især som aminkomplex, hvorved ammoniakken i komplekset delvis også kan være erstattet med lavmolekylære, letflygtige aminer, såsom methylamin.

Det er ikke nødvendigt at anvende kobberaminsaltene i ren form som plantebeskyttelsesmiddel.

10

Plantebeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen indeholder fortrinsvis kobberet i en mængde mellem 0,01 og 10%.

15

Fremstillingen af kobbersaltene ifølge opfindelsen foregår simplest ved tilsætning af ammoniak eller amin til et let opløseligt kobbersalt, såsom kobber(II)-sulfat, og påfølgende tilsætning af carboxylsyren. Den kan også foregå ved omsætning mellem kobbersalte af svagere eller let flygtige syrer med de carboxylsyrer eller polycarboxylsyrer, der eventuelt kan være delvist neutraliseret med ammoniak, og påfølgende omsætning med ammoniak eller ammoniakvand. Koncentrationen af reaktionspartnerne indstilles derved i tilnærmelsesvis molære forhold. Et større overskud af syre er ugunstigt; et overskud af ammoniak eller amin forstyrrer ikke, et underskud medfører dog fældninger, især ved fortynding med vand til den brugsrigtige koncentration.

20

30

De polymere kan fremstilles i henhold til de sædvanlige metoder omfattende masse-, opløsnings-, fældnings-, emulsions- eller suspensionspolymerisation.

35

Man kan således f.eks. opløse de monomere under udelukkelse af oxygen i isopropanol/vand 1:1, således at der opstår en 10 til 50% opløsning. Hertil tilsætter man ca. 0,5 til 5% (beregnet på mængden af de monomere) polymerisationsinitiator, f.eks. azo-bis-isobutyronitril, og man

opvarmer blandingen i 5 timer til 80 °C. De således fremkomne polymere anvendes direkte eller efter isolering til fremstilling af det omhandlede kobberaminsalt. De følgende eksempler skal illustrere opfindelsen. Alle mængde- og procentangivelser refererer til vægt.

EKSEMPEL 1

Til en opløsning af en opløsningscopolymer med en K-værdi på $K = 46$ af 6,7 dele methylacrylat og 13,5 dele acrylsyre i 96,25 dele vand og 3,75 dele koncentreret ammoniak tilsættes under omrøring en opløsning af 30 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 75 dele vand og 45 dele koncentreret ammoniak. Den opståede dybtblå, klare opløsning er lagerstabil og blandbar med vand i ethvert forhold. Kobberindholdet af opløsningen andrager 2,87%.

EKSEMPEL 2

Man går frem som i eksempel 1, men man anvender dog et opløsningscopolymerisat med en K-værdi på 42 af 6,7 dele ethylacrylat og 13,5 dele acrylsyre.

EKSEMPEL 3

Man går frem som angivet i eksempel 1, men man anvender dog et opløsningscopolymerisat med K-værdi 41 af 6,7 dele n-butylacrylat og 13,3 dele acrylsyre.

EKSEMPEL 4

Til en 50% opløsning af en copolymer med K-værdi $K = 48$ af 25,1 dele acrylsyre og 12,4 dele n-butylacrylat i isopropanol/vand (1:1) tilsættes 37,5 dele vand og 7,5 dele koncentreret ammoniak. Derpå opløses 60 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 50 dele vand i varmen, og til denne opløsning tilsættes efter afkøling 120 dele koncentreret

ammoniak. De fremkomne opløsninger forenes. Der opstår en dybtblå, klar opløsning, der er lagerstabil og blandbar med vand i ethvert forhold. Kobberindholdet af opløsningen andrager 4,36%.

5

EKSEMPEL 5

Til en 25% opløsning af en copolymer med K-værdi $K = 43$ af 12,5 dele acrylsyre og 6,2 dele n-butylacrylat i isopropanol/vand (1:1) tilsættes 37,5 dele vand og 3,75 dele koncentreret ammoniak. 20 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ opløses i 75 dele vand i varmen. Opløsningen afkøles og blandes med 35 dele koncentreret ammoniak. De fremkomne opløsninger forenes. Kobberindholdet af opløsningen andrager 2,11%.

15

EKSEMPEL 6

Til opløsningen af et opløsningspolymerisat med en K-værdi på $K = 20$ af 4,5 dele acrylsyre i 33 dele vand og 10 dele koncentreret ammoniak tilsættes en opløsning af 30 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 60 dele koncentreret ammoniak. Den fremkomne dybtblå opløsning er lagerstabil og blandbar med vand i ethvert forhold. Kobberindholdet af opløsningen andrager 5,53%.

25

EKSEMPEL 7

Til en opløsning af 45 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 90 dele koncentreret ammoniak tildryppes opløsningen af et opløsningspolymerisat med en K-værdi på ca. $K = 20$ af 4,5 dele acrylsyre i 49 dele vand og 10 dele koncentreret ammoniak. Opløsningens kobberindhold andrager 5,78%.

30

35

EKSEMPEL 8

Til en opløsning af 15 dele $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 10 dele vand og 40 dele koncentreret ammoniakvand tildryppedes langsomt og under omrøring en blanding af 10 dele af en 25% opløsning af polymethacrylsyre med en K-værdi på $K = 60$ i propylenglycol og 10 dele vand. Der opstod en dybtblå, klar opløsning, der er blandbar med vand i ethvert forhold. Ved tørringen af den (fortyndede) opløsning ved stuetemperatur opstår der en i vand tungtopløselig kobberforbindelse.

EKSEMPEL 9

Til en opløsning af 45 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 90 dele koncentreret ammoniakvand tildryppes langsomt en blanding af 10 dele af en 50% opløsning af en polyacrylsyre med K-værdi 25, 10 dele koncentreret ammoniakvand og 43 dele vand. Den fremkomne, blå, uklare dispersion er blandbar med vand i ethvert forhold og frembringer ved tørring en vandfast film.

EKSEMPEL 10

Til en opløsning af 60 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 50 dele vand og 120 dele koncentreret ammoniakvand tilsættes under omrøring en opløsning af 75 dele af en 50% opløsning af en copolymer af 33 vægt-% n-butylacrylat, 65 vægt-% acrylsyre og 2 vægt-% dimethylaminoethylmethacrylat, der blev kvaterneret med methylchlorid, med K-værdi 48, 37,5 dele vand og 7,5 dele koncentreret ammoniakvand. Der opstår en dybtblå, lagerstabil, med vand i alle forhold blandbar opløsning, der ved tørring frembringer en vandfast, tør remanens.

EKSEMPEL 11

Til en opløsning af 30 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 75 dele vand og 45 dele koncentreret ammoniakvand tilsættes under omrøring en blanding af 75 dele af en 25% opløsning af en copolymer af 33 vægt-% tert.-butylacrylat og 67 vægtdele acrylsyre med K-værdi 45, 37,5 vægtdele vand og 3,75 vægtdele koncentreret ammoniakvand. Den fremkomne dybt blå opløsning er lagerstabil og blandbar med vand i ethvert forhold, og den frembringer ved tørring en sprød, vandfast, tør remanens.

EKSEMPEL 12

Til en opløsning af 40 dele $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i 75 dele vand og 50 dele koncentreret ammoniakvand tilsættes under omrøring den klare opløsning af 75 dele af en 25% opløsning af en copolymer af 33 vægt-% n-butylacrylat og 67 vægt-% acrylsyre med K-værdi 40, 10 dele oliesyre, 37,5 dele vand og 25 dele koncentreret ammoniakvand. Den opståede klare, dybtblå opløsning frembringer ved fortynding med vand en tilstrækkeligt stabil, uklar sprøjtevæske, der ved tørring frembringer en kobberholdig, tør remanens, der ved vandpåvirkning ganske vist kvælder, men ikke opløses.

Hvis man påfører plantebeskyttelsesmidlet ifølge opfindelsen, fortyndet til anvendelseskoncentrationer, på de genstande, planter eller plantedele, der skal behandles, opstår der ved tørringen af opløsningen et i vand tungt-opløseligt eller ikke opløseligt metalpolysalt, der adhærer solidt til genstanden eller planten, og som beholder sin fungicide eller baktericide virkning over et langt tidsrum.

De omhandlede komplekse kobberaminsalte har en udmærket fungicid aktivitet, der overgår den fungicide aktivitet

af hidtil kendte, kobberholdige fungicider. De kan derfor anvendes overalt, hvor der optræder uønsket svampe- eller bakterieangreb. Især egner saltene sig til bekæmpelse af

5 *Phytophthora infestans* på tomater og kartofler, *Plasmopara viticola* på vinranker, *Pseudoperonospora humuli* på humle, *Cercospora beticola* på roer, *Cercospora musae* på bananer, *Venturia inaequalis* på æbler, *Exobasidium vexans* på te, *Hemileia vastatrix* på kaffe.

10 Overraskende egner de nye plantebeskyttelsesmidler sig også fortræffeligt som baktericider til bekæmpelse af plantebakterioser. F.eks. følgende bakterioser bekæmpes med de omhandlede midler:

15 *Corynebacterium michiganense* i tobak, *Erwinia amylovore* ved pærer og æbler, *Erwinia carotovora* på kartofler, *Pseudomonas lachrymans* i agurker, *Pseudomonas phaseolicola* i bønner, *Pseudomonas syringae* på syren, *Pseudomonas solanacearum* i bananer, *Xanthomonas campestris* i kål,

20 *Xanthomonas malvacearum* på bomuld og *Xanthomonas oryzae* i ris.

De aktive midler udmærker sig i modsætning til de bedste hidtil kendte kobberforbindelser ved en udmærket plante-

25 forligelighed, også i følsomme kulturer, såsom pærer og æbler.

Desuden har de omhandlede plantebeskyttelsesmidler den fordel, at de kan anvendes på basis af rene vandige opløsninger. Derfor optræder der ved anvendelsen deraf

30 ringere miljøskader end ved behandlingen med kendte kobberforbindelser.

I reglen danner det omhandlede plantebeskyttelsesmiddel

35 efter udsprøjtningen på de overtrukne genstande eller planter godt adhærende overtræk. Hvis der dog skulle opstå vanskeligheder, hvad angår adhæsionen, kan disse for-

bedres ved tilsætning af et adhæsionsmiddel ("sticker").
En styren/n-butylacrylat-dispersion, der kan skaffes under betegnelsen Acronal®567 D egner sig f.eks. som adhæsionsmiddel.

5

De følgende eksempler viser den biologiske virkning.

EKSEMPEL A

10 Fungicid aktivitet af de aktive stoffer i henhold til eks. 1-7 mod Phytophthora infestans på tomater.

Blade af tomatplanter af sorten "Professor Rudloff" besprøjtes med vandige opløsninger, der indeholder 0,024,
15 0,012, 0,006 og 0,003% kobber (beregnet som metallisk kobber). Efter den begyndende tørring af sprøjtebelægningen inficeres bladene med en zoosporeopslemning af svampen Phytophthora infestans. Planterne opstilles derpå i et vanddampmættet kammer ved temperaturer mellem 16 og
20 18 °C. Efter 5 dages forløb har sygdommen på de ubehandlede, men dog inficerede kontrolplanter udviklet sig så stærkt, at man kan bedømme den fungicide aktivitet af stofferne.

25 Forsøget viste, at opløsninger med et kobberindhold på ca. 0,01% hæmmer infektionen udmærket. Fungiciderne i eks. 3, 4 og 5 har vist sig at være særligt gunstige.

EKSEMPEL B

30

Baktericid aktivitet mod Erwinia amylovora på pærer.

a) Pæretræer af sorten "Conference" behandledes ialt 10
35 gange med en uges mellemrum med 0,25% opløsninger af det aktive stof i henhold til eks. 1, i et område, hvori den af bakterien Erwinia amylovora forårsagede "ildebrand"-sygdom optrådte i stort omfang. Af 40 be-

handlede træer udviste kun een et infektionssted; ved det samme antal ubehandlede træer konstaterede man 37 infektionssteder.

- 5 b) På samme måde som angivet under a) besprøjtede man pæretræer med 0,25% opløsninger af det aktive stof i henhold til eks. 2. Kun på 3 ud af 40 træer konstaterede man infektionssteder.

10 Man kunne ikke se nogen planteskader på træerne efter behandlingen.

EKSEMPEL C

Planteforligelighed.

15

Såede æbleplanter af sorten "Golden Delicious" sprøjtedes i 9-bladsstadiet med vandige opløsninger, der indeholdt 0,04% kobber (beregnet på metallisk kobber), så de netop dryppede. Forsøgsplanterne opstilledes ved 18 °C i et klimakammer med supplerende belysning. 14 dage efter sprøjtningen bedømte man omfanget af planteskaderne.

20

I dette forsøg udviste præparatet "Complex 200" (varebetegnelse) bladskader (nekroser) i koncentrationer, i hvilke f.eks. stoffet fra eks. 2 kunne tåles uden nogen form for bivirkninger.

25

30

35

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Planterforligeligt kobberaminsalt af en polycarboxyl-
syre k e n d e t e g n e t ved, at det som syrebestand-
del indeholder 60 - 100% acrylsyre og/eller methacrylsyre
og 0 - 40% acrylsyre- eller methacrylsyreester.
- 10 2. Plantefungicid, indeholdende et planterforligeligt kob-
beraminsalt ifølge krav 1.
3. Planterbaktericid, indeholdende et planterforligeligt
kobberaminsalt ifølge krav 1.
- 15 4. Fremgangsmåde til bekæmpelse af planterangribende svam-
pe, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler plan-
terne med et fungicid ifølge krav 2.
- 20 5. Fremgangsmåde til bekæmpelse af planterangribende bak-
terier, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler
planterne med et baktericid ifølge krav 3.

25

30

35