



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 01 B 25/01
C 01 B 25/06
A 01 N 59/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

646 121

⑳① Gesuchsnummer: 9224/80

㉔② Anmeldungsdatum: 15.12.1980

㉔③ Priorität(en): 18.12.1979 DE 2950999

㉔④ Patent erteilt: 15.11.1984

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1984

㉔⑦ Inhaber:
Dr. Werner Freyberg Chemische Fabrik Delitia
Nachf., Laudenbach/Bergstrasse (DE)

㉔⑦ Erfinder:
Friemel, Wolfgang, Dr., Heppenheim (DE)
Ehret, Reiner, Weinheim (DE)

㉔⑦ Vertreter:
Ritscher & Seifert, Zürich

⑤④ Phosphorwasserstoff freisetzende Zusammensetzung.

⑤⑦ Die Phosphorwasserstoff freisetzende Zusammensetzung ist insbesondere zur Schädlingsbekämpfung geeignet und enthält eine Mischung von Aluminiumphosphid, vorzugsweise als Pulver, insbesondere feinteiliges Zink in metallischer Form oder in Form einer Verbindung, z.B. Zinkstearat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat, Zinksulfat oder Zinkborat, und eine Substanz, die unter Aufspaltung oder Dissoziation Ammoniak oder Ammoniumionen, z.B. Ammoniumcarbonat oder Bicarbonat, Ammoniumchlorid oder Ammoniumcarbamat, freisetzt. Die Zusammensetzung kann durch einfaches Mischen der pulverigen Komponenten hergestellt werden. Wahlweise kann das Zink in Form einer löslichen organischen Zinkverbindung in einem wasserfreien Lösungsmittel, welches anschliessend verdampft wird, eingebracht werden. Die Zusammensetzung kann in Pulverform, in Form von Presslingen oder in Form eines Granulates vorliegen. Bei Einwirkung in Wasserdampf oder flüssigem Wasser auf die Zusammensetzungen wird Phosphorwasserstoff freigesetzt, ohne dass Selbstentzündung eintritt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Phosphorwasserstoff freisetzende Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie Aluminiumphosphid in Kombination mit feinteiligem Zink oder einer Zinkverbindung, die mit Aluminiumphosphid verträglich ist, und einer Substanz enthält, die unter Zersetzung oder Abspaltung Ammoniak oder Ammoniumionen erzeugt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Zusatzmittel, z. B. Hydrophobierungs-, Tablettierungs- und/oder die Selbstentzündung verhindernde Mittel in inniger Mischung mit dem Aluminiumphosphid enthält, das in feinteiliger Form vorliegt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.%, Zinkverbindung bzw. pulverförmiges Zink, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.%, thermisch unter Abspaltung von Ammoniak zersetzbare oder dissoziierbare Substanz, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 30 bis 75 Gew.%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.%, technisches Aluminiumphosphid, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulvermischung, in Form von Presskörpern oder in Granulatform vorliegt.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Zinkverbindung eine organische Zinkverbindung, insbesondere eine Zinkseife, vorzugsweise Zinkstearat, enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Zinkverbindung eine anorganische Zinkverbindung, insbesondere Zinkoxid oder ein Zinksalz, vorzugsweise Zinkhydroxidcarbonat, Zinksulfat oder Zinkborat, enthält.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–8, dadurch gekennzeichnet, dass sie als unter Abspaltung von Ammoniak oder Ammoniumionen thermisch zersetzbare Substanz ein Ammoniumsalz, insbesondere Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat, Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat oder Ammoniumbicarbonat enthält.

10. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinkverbindung bzw. pulverförmiges Zink zu den übrigen Bestandteilen gemischt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine organische Zinkseife in einem wasserfreien Lösungsmittel solubilisiert, diese Lösung mit den restlichen Komponenten vermischt und das Lösungsmittel abgedampft wird.

12. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–9 zur Herstellung von Phosphorwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zusammensetzung mit Wasser in flüssiger Form oder als Dampf in Berührung bringt.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man den Phosphorwasserstoff zur Schädlingsbekämpfung in einer mit Schädlingen befallenen Umgebung erzeugt oder in diese Umgebung führt.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Phosphorwasserstoff freisetzende Zusammensetzung, insbesondere aber nicht ausschliesslich zur Schädlingsbekämpfung, enthaltend Aluminiumphosphid und gegebenenfalls andere Zusatzmittel, insbesondere Hydrophobierungs- und Tablettierungsmittel.

Zur Schädlingsbekämpfung und bei der Lagerung landwirtschaftlicher Vorräte gelangen vermehrt Mittel auf Basis hydrolysierbarer Erdalkali- und/oder Erdmetallphosphide, wie z. B. Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumphosphide, wie z. B. Calcium-, Magnesium- oder Aluminiumphosphid zum Einsatz. Diese zerfallen unter dem Einfluss der Luft bzw. Lagergutfeuchte in hochtoxisches Phosphin und inerte Oxide/Hydroxide. Das freigesetzte Phosphin kann sich unter bestimmten, ungünstigen Bedingungen selbst entzünden, wodurch besondere Massnahmen erforderlich werden, um die Anwendung sicher und gefahrlos durchführen zu können. Darüber hinaus ist man bestrebt, die Hydrolysegeschwindigkeit der Phosphide so zu regulieren, dass das mit den Gasen in Berührung kommende Personal nicht unnötig toxischen Gaskonzentrationen ausgesetzt ist.

Zur Unterdrückung der Selbstentzündungsneigung von hydrolytisch aus Phosphiden gebildetem Phosphin haben sich thermisch unter Abspaltung von NH_3 und/oder CO_2 zersetzbare Stoffe wie Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat etc. bewährt. Neuere Veröffentlichungen sehen den Einsatz bestimmter Inhibitorsubstanzen vor, die selbst bei Anwendung in geringen Konzentrationen, die spontane Reaktionen zwischen Phosphin und atmosphärischem Sauerstoff verhindern oder verzögern. Auch ist es bekannt, den Phosphiden leicht flüchtige, organi-

sche Substanzen beizumischen, deren Verdunstungskälte die Phosphidteilchen mit einer Kältezone umgibt, um somit einen Wärmestau zu vermeiden, der zu einer Zündung des Phosphins führen kann.

Die Massnahmen beeinflussen jedoch die grosse Geschwindigkeit der Bildung des Phosphins nicht oder nur sehr wenig, welche eintritt, wenn das metallische Phosphid in Kontakt mit flüssigem Wasser kommt. Um diese Reaktion mit flüssigem Wasser zu unterdrücken, hat man deshalb vorgeschlagen, die Phosphide bzw. Phosphidteilchen zu hydrophobieren. Beschrieben werden Paraffine, Wachse, Stearate, Silikone, Kunstharze etc. als Hydrophobierungsmittel.

Es ist auch bekannt, die einzelnen Phosphidpartikel bzw. Partikelgruppen mit einem wasserabstossenden, dichten Überzug zu versehen, der eine Hydrolyse verhindert, so dass eine Sprengsubstanz zugesetzt werden muss, um die Beschichtung aufzusprengen und die Reaktion mit der Feuchtigkeit zeitverzögernd einzuleiten. Ferner ist es bekannt, die Reaktivität von Metallphosphiden mit flüssigem Wasser bei Schädlingsbekämpfungsmitteln zu unterdrücken, indem die hydrophilen Zentren der Phosphide mit wasserunlöslichen Metallseifen, insbesondere Stearaten, blockiert werden.

Es wurde beschrieben, dass der Zweck dieses Verfahrens der Wegfall von früher verwendeten bekannten Selbstentzündungsinhibitoren, insbesondere Ammoniaksalzen wie z. B. Ammoniumcarbamat war. Dieses Verfahren war gleichermaßen wirksam bei Verwendung von Calciumphosphiden, Magnesiumphosphiden sowie auch Aluminiumphosphiden. Aus verschiedenen wirtschaftlichen und praktischen Gründen war das bevorzugte Hydrophobierungsmittel Aluminiumstearat (und in geringerem Ausmass Magnesiumstea-

rat), und dieses wurde sogar im technischen Umfang in manchen Ländern vom Anmelder verwendet.

Wie die Praxis und durchgeführte Versuche zeigten, lässt sich mit den beschriebenen Vorschlägen bestenfalls die Hydrolyse von Erdalkali- bzw. Erdmetallphosphiden durch Luftfeuchtigkeit einigermaßen sicher unter Kontrolle halten. Bringt man nach dem Stand der Technik hergestellte, phosphidhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel in Kontakt mit flüssigem Wasser, was in der Praxis durchaus versehentlich vorkommen kann, so zeigen je nach Verhältnis Wasser/Präparat eine mehr oder weniger starke Dampfentwicklung und ein Temperaturanstieg auf Werte bis über 100 °C, dass die Reaktion nicht ausreichend gesteuert werden kann. Unter diesen Bedingungen verflüchtigen sich die zugemischten Schutzstoffe sehr rasch, so dass von ihnen keine ausreichende Schutzwirkung erhalten wird. Darüber hinaus liegen die gemessenen Reaktionstemperaturen wenigstens teilweise im Bereich der Zündtemperatur von Phosphin, die in der Literatur mit ca. 100 °C angegeben wird. Bei den Versuchen wurden häufig Oxidation des Phosphins, d. h. Bildung von P_2O_5 -Rauch und manchmal auch spontane Zündungen beobachtet. Es ist ausserordentlich wünschenswert – und dies ist Aufgabe der Erfindung – dieses für die praktische Anwendung nicht zu unterschätzende Sicherheitsrisiko auszuschalten und ein dennoch einfach herzustellendes und sicher anzuwendendes Schädlingsbekämpfungsmittel auf Basis von hydrolysierbarem Aluminiumphosphid zu schaffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Phosphorwasserstoff freisetzende Zusammensetzung mit den Merkmalen von Patentanspruch 1.

Das Phosphorwasserstoff freisetzende Agens wird vorzugsweise Aluminiumphosphid in feinteiliger Form innig vermischt mit den übrigen Zusatzstoffen der oben bezeichneten Kombination.

Die Zusammensetzungen, welche wahlweise die konventionellen Additive enthalten, können vorteilhaft als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet werden. In diesem Falle können die Zusammensetzungen auf herkömmliche Art und Weise in eine für diesen Zweck geeignete Form gebracht werden, z. B. in Form von Pellets, Tabletten oder Beuteln (gefüllt mit der Zusammensetzung in Pulver- oder Granulatform) und in üblichen standardisierten Mengeneinheiten, z. B. wie sie für die direkte Anwendung in Warenhäusern, Silos, Lagerhäusern oder ähnlichen geschlossenen Räumen, wie z. B. zum Schutz von landwirtschaftlichen Produkten bzw. zur anderweitigen Bekämpfung von Schädlingen in bekannter Weise verwendet werden.

Es wurde gefunden, dass die Zersetzung dieses erfindungsgemässen Schädlingsbekämpfungsmittels durch flüssiges Wasser extrem langsam verläuft. Bei den durchgeführten Hydrolyseversuchen trat in keinem Fall Dampf- oder gar P_2O_5 -Bildung auf, die maximalen Reaktionstemperaturen lagen bei ca. 50 °C. Dabei spielte es keine Rolle, ob die Formulierungen lose oder kompaktiert eingesetzt wurden.

Auch das Verhältnis Präparat zu Wasser hatte keinen gravierenden Einfluss auf den Verlauf der Hydrolysen. Die Zersetzung der erfindungsgemässen Formulierungen durch Luftfeuchtigkeit, also das Ausgasungsverhalten, wird durch Zusatz der Zinkverbindungen nicht beeinflusst. Dadurch kann erstmals bei einem aluminiumphosphidhaltigen Schädlingsbekämpfungsmittel zuverlässig verhindert werden, dass die Zündtemperatur auch nur annähernd erreicht wird. Hierdurch ist gewährleistet, dass eine Entzündung des Phosphorwasserstoffs auch dann nicht eintritt, wenn z. B. durch leichtfertige oder missbräuchliche Anwendung flüssiges Wasser auf das Schädlingsbekämpfungsmittel einwirken kann.

Überraschenderweise sind nicht nur metallisches Zink in Pulverform und Zinkoxid, sondern auch salzartige Zinkverbindungen, die das Zink als Kation enthalten, zur Verhinderung der Hydrolyse wirksam. Die Art des Anions ist nicht wesentlich, obwohl der Fachmann natürlich Anionen vermeiden wird, welche starke Oxidierungsmittel sind oder welche bei der praktischen Verwendung unerwünschte Korrosion oder Probleme bezüglich Giftigkeit verursachen, d. h. in dem Rückstand des verbrauchten Präparats. Die verwendeten Mengen betragen vorzugsweise etwa 0,1–5%, bezogen auf die gesamte Formulierung aus Aluminiumphosphid, NH_3 oder $[NH_4]^+$ abspaltender Substanz und gegebenenfalls Hydrophobierungsmittel. Höhere Anteile sind möglich, bedeuten aber keine Verbesserung der erfindungsgemässen Wirkung. Bei der Wahl einer geeigneten Zinkverbindung sollte selbstverständlich darauf geachtet werden, dass diese wasserfrei ist und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Phosphids nicht störend beeinträchtigt. Besonders geeignet sind Zinkoxide, anorganische Salze von Zink, z. B. basisches Zinkcarbonat, Zinksulfat oder Zinkborat und Zinksalze organischer Fettsäuren, z. B. Zinkseifen, insbesondere Zinkstearat. Diese Zinkverbindungen werden zweckmässigerweise in feinvermahlener Form eingesetzt; mit zunehmender spez. Oberfläche steigt ihre Wirksamkeit.

Entscheidend für ein erfindungsgemässes Wirken der Zinkverbindungen ist die Anwesenheit einer insbesondere thermisch unter Abspaltung von NH_3 zersetzbaren Substanz, wie z. B. Ammoniumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumcarbamat oder einer z. B. in Wasser dissozierbaren Substanz, um Ammoniumionen zu liefern, wie z. B. Ammoniumbiphosphat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat etc. Fehlt eine derartige Substanz, haben die Zinkverbindungen nicht die erwünschte Wirkung. Die Menge an zugegebener Substanz, welche NH_3 oder $[NH_4]^+$ liefert, liegt bei 10–50%, vorzugsweise bei 15–30%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.

Die oben genannten Substanzen, die durch Zersetzung NH_3 abgeben, sind natürlich auch – bei Anwesenheit von flüssigem Wasser – die Quelle der Ammoniumionen. Man nimmt an, dass (in einer Weise, die noch ungeklärt ist) die Ammoniumionen eine Rolle bei dem Schutzmechanismus spielen, welcher heftige Reaktionen mit flüssigem Wasser unterdrückt.

Überraschenderweise üben die Zinkverbindungen bzw. Zinkpulver nur einen Einfluss auf die hydrolytische Reaktion von Aluminiumphosphid aus. Die Reaktion der anderen in der Schädlingsbekämpfung üblichen Metallphosphide, nämlich Magnesium- und Calciumphosphid, wird nicht wesentlich beeinflusst.

Das Aluminiumphosphid kann von technischer Reinheit sein (und in der Praxis ist es dies auch im allgemeinen), wie es in einem Brennofen durch Umsetzung reinen Aluminiumpulvers mit rotem Phosphor hergestellt wird. Dieses Produkt, das nachfolgend als technisches Aluminiumphosphid bezeichnet wird, besteht im wesentlichen aus 75–90%, insbesondere 85%, Aluminiumphosphid. Zweckmässigerweise umfasst das erfindungsgemässe Schädlingsbekämpfungsmittel eine innige Mischung aus feinteiligem Aluminiumphosphid zusammen mit dessen anderen Verbindungen.

Eine weitere überraschende Tatsache ist, dass die hydrolyseverzögernde Wirkung der Zinkverbindungen bzw. Zinkpulver auch bei Abwesenheit der sonst üblichen Hydrophobierungsmittel, aber nur in Gegenwart von Ammoniak abspaltenden Verbindungen, eintritt.

Da die üblichen Hydrophobierungsmittel, wie z. B. Paraffine, Wachse, Stearate etc., neben ihrer wasserabweisenden Wirkung auch als Gleit- und Bindemittel bei der Presskör-

perherstellung fungieren, wird man auf ihren Einsatz bei kompaktierten Schädlingsbekämpfungsmitteln nur ungern verzichten wollen.

Besonders wichtig für die Praxis ist der Umstand, dass die erfindungsgemäss verwendeten Zinkverbindungen bzw. Zinkpulver ihre hydrolyseregulierende Wirkung schon durch einfaches Zumischen zu den übrigen Formulierungsbestandteilen vermitteln. Bei den organischen Zinkseifen kann es darüber hinaus vorteilhaft sein, wenn sie in geeigneten, wasserfreien Lösungsmitteln, wie z. B. chlorierten Kohlenwasserstoffen solubilisiert, mit den restlichen Komponenten vermischt werden. Nach Verdunsten des Lösungsmittels liegt ein homogenes Gemisch vor, das unmittelbar zur weiteren Konfektionierung gelangen kann.

Die Anwendung der erfindungsgemässen Formulierungen kann entweder lose in geeigneten Aufnahmebehältnissen, wie Beutel aus Gewebe, Papier oder Vliesstoff gefüllt, oder in Form von Presskörpern wie Pellets oder Tabletten nach den allgemein üblichen Methoden der Schädlingsbekämpfung mit phosphidhaltigen Pestiziden erfolgen. Weiterhin geeignet sind Formulierungen, die mittels geeigneter Bindemittel in Granulatform überführt worden sind. Geeignete Bindemittel sind natürliche und synthetische Polymere, die in niedrigsiedenden, wasserfreien, organischen Lösungsmitteln löslich sind und nach Verdunsten derselben einen Polymerfilm auf den einzelnen Partikeln bzw. Partikelgruppen bilden. Für die vorliegende Erfindung ist es dabei unerheblich, ob die Polymeren neben ihrer Löslichkeit in organischen Solventien auch wasserlöslich sind. Wenn man jedoch eine gute Granulierungswirkung erzielen will, ohne die Benetzbarkeit der Zusammensetzung zu beeinträchtigen, z. B. zum Zwecke der vollständigen Hydrolyse der verbrauchten Rückstände einer solchen Zusammensetzung, wird ein wasserlösliches, nicht wasserabstossendes Polymer bevorzugt.

Die Schutzwirkung, die man durch die Kombination von Zink (oder einer Zinkverbindung) und Ammoniak- und/oder Ammoniumionen bei dem Aluminiumphosphid erzielt ist so gross, dass es nunmehr erstmalig möglich ist, sogar beabsichtigten Kontakt des Aluminiumphosphids mit flüssigem Wasser zu riskieren, z. B. zum Zwecke der Erzeugung von Phosphingas, das im wesentlichen keine höheren Homologe des Phosphins enthält, z. B. zur Verwendung im Labor oder für andere chemische Zwecke, wie auch zur Insektenbekämpfung.

Entsprechend einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung der Zusammensetzung wie hierin beschrieben, vorgeschlagen, nämlich die Schaffung eines Verfahrens zur Erzeugung von Phosphingas, welches umfasst:

Exponieren einer Zusammensetzung wie sie hier beschrieben wird zu Wasser, wobei das Aluminiumphosphid unter Bildung von Phosphingas hydrolysiert wird. Das Wasser kann als Dampf vorliegen (s. die Fumigationsverfahren nach dem Stand der Technik, welche Metallphosphid-Präparationen verwenden), oder es kann in flüssiger Form verwendet werden, z. B. in einem Entwicklungsgefäss von nicht einfacher Konstruktion.

Zum Zwecke der Schädlingsbekämpfung kann das so hergestellte Phosphingas unmittelbar in eine Umgebung geleitet und dort aufrecht erhalten werden, die mit auszurotenden Insekten befallen ist.

Um auch unter extremen Bedingungen sicher zu gehen besteht die Möglichkeit, dem Schädlingsbekämpfungsmittel eine geringe Menge an hydrophobierenden Verbindungen, die dem Fachmann bekannt sind, zuzugeben. Kürzlich sind zu diesem Zweck bestimmte Alkyl- oder Alkenyl-substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Benzolkern mit 2–5 entsprechenden Substituenten oder einem Naphtha-

linkern mit 2–3 entsprechenden Substituenten vorgeschlagen worden, wobei die genannten Substituenten zwischen 1–4 Kohlenstoffatome aufweisen.

Weitere Vorsichtsmassnahmen im Zusammenhang mit der Hydrolyse der Zusammensetzungen mit flüssigem Wasser betreffen die Herabsetzung der entstehenden Wärme. Für diesen Zweck werden die Präparationen in Form von Granulaten, Pellets bzw. Tabletten nach und nach in einem Entwicklungsbehälter der Wasser enthält und mit einer bekannten Füllstandsanzeigevorrichtung versehen ist, über einen Zeitraum geleitet, der sich über den grössten Teil der gesamten Fumigationsperiode erstreckt. Dieses Verfahren (das vollständig automatisiert werden kann, was keiner näheren Beschreibung bedarf) kann gleichzeitig dazu dienen, in dem Behälter eine Phosphinkonzentration aufrecht zu erhalten, welche optimal für das jeweilige Fumigationsverfahren ist (und welche verschieden ist je nach Klima, Art der Schädlinge, Art der Güter, des Raumes und der für die Fumigation zur Verfügung stehenden Zeit). Wenn in kurzer Zeit verhältnismässig grosse Mengen der Präparation hydrolysiert werden, kann es zweckmässig sein, das Wasser in dem Erzeugerbehälter zu kühlen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

Alle Mengenangaben sind Gewichtsteile (Masse), sofern nichts anderes vermerkt ist. Das in den Beispielen verwendete Aluminiumphosphid ist von technischer Reinheit (85% AIP).

Beispiel 1

70 Teile techn. Aluminiumphosphid, 25 Teile Ammoniumcarbamat und 3 Teile Stearin wurden innig vermischt. Diese Grundmischung wurde geteilt und eine Hälfte direkt, die andere Hälfte nach Zumischen von 2% eines handelsüblichen Zinkstearates mit einem Schüttgewicht von 115 g/l zu Formkörpern à 3 g verpresst. Je 10 Tabletten wurden in einem 250 ml Becherglas mit 30 ml H₂O von 20 °C übergossen. Der Temperaturanstieg während der Hydrolyse wurde mit einem el. Thermometer gemessen.

Während das Temperaturmaximum bei der Zinkstearat enthaltenden Formulierung bei etwa 37 °C lag, erreichte die Grundmischung ihren Höchstwert bei etwa 93 °C.

Beispiel 2

70 Teile techn. Aluminiumphosphid wurden bei 120 °C mit 4 Teilen Hartparaffin nach DAB 6 gemischt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das hydrophobierte AIP mit 26 Teilen Ammoniumcarbamat vermischt und eine Hälfte dieser Mischung direkt zu Formkörpern à 3 g verpresst (A). Die andere Hälfte der Mischung wurde nach Zusatz von 0,5 Teilen eines Zinkoxides mit einer BET-Oberfläche von 10 m²/g ebenfalls zu Tabletten à 3 g verpresst. Anschliessend wurden alle Formkörper zur Erhöhung des hydrophoben Effektes einer kurzzeitigen Wärmebehandlung (1 h, 70 °C im geschlossenen Gefäss) unterworfen.

Von beiden Ausführungen wurden je 10 Tabletten in einem 400 ml Becherglas mit 30 ml H₂O hydrolysiert. Bei der erfindungsgemässen Formulierung lag die max. Reaktionstemperatur bei etwa 31 °C, die Tabletten ohne Zinkoxid erreichten 105 °C. Hierbei wurde P₂O₅-Rauch beobachtet.

Beispiel 3

60 Teile techn. Aluminiumphosphid, 35 Teile Harnstoff und 3 Teile Aluminiumstearat wurden mit 10 Teilen einer 20%igen Suspension eines Zinkstearates gemäss Beispiel 1 in Dichlormethan innig vermischt (B) und anschliessend das Lösungsmittel entfernt. Eine zweite Mischung wurde hergestellt, bei der 20 Teile Harnstoff durch Ammoniumcarbamat

ersetzt wurden. Die Ammoniumcarbamat enthaltende Mischung zeigte bei der Hydrolyse eine sehr mässige Reaktion, während sich der aus der anderen Formulierung bei der Hydrolyse gebildete Phosphorwasserstoff spontan entzündete. Die gemessene Reaktionstemperatur vor der Zündung lag bei etwa 107 °C.

Beispiel 4

70 Teile techn. Aluminiumphosphid wurden bei 140 °C 1 h mit 0,5 Teilen eines Methylhydrogenpolysiloxans unter Luftabschluss behandelt. Nach Aushärten des Silikons und Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 15 Teile Ammoniumchlorid, 14 Teile Harnstoff und 0,5 Teile feinvermahlendes Zinkborat zugemischt.

Je 10 aus dieser Mischung gepresste Tabletten à 3 g und 10 Tabletten aus einer Mischung von 70 Teilen techn. Aluminiumphosphid, 26 Teilen Ammoniumcarbamat und 4 Teilen Hartparaffin DAB 6 wurden bei 35 °C Raumtemperatur in einem 250 ml Becherglas mit 30 ml H₂O von 35 °C übergossen. Die max. Reaktionstemperatur lag bei der erfindungsgemässen Formulierung bei etwa 39 °C, die Vergleichstabletten erreichten ihren Höchstwert bei 92 °C. Dabei entwickelte sich Dampf.

Beispiel 5

Je 10 der erfindungsgemässen Tabletten und der Vergleichstabletten aus Beispiel 4 wurden 3 h an der Luft ausgelegt. Anschliessend erfolgte ein Hydrolyseversuch wie in Beispiel 4. Die erfindungsgemässen Presskörper reagierten sehr langsam und erreichten eine max. Reaktionstemperatur von 38 °C. Der aus dem Vergleichstabletten entwickelte Phosphorwasserstoff entzündete sich nach kurzer Reaktionsdauer.

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 70 Teilen technisches Aluminiumphosphid, 15 Teilen Ammoniumchlorid, 14,8 Teilen Harnstoff und 0,2 Teilen eines Zinkoxides aus Beispiel 2 wurde zu Pellets à 0,6 g verpresst. 50 g dieser Presskörper wurden in einem 1 l Becherglas mit 50 ml H₂O zur Reaktion gebracht. Die Hydrolyse verlief äusserst langsam, die max. Reaktionstemperatur lag bei etwa 23 °C. Zum Vergleich wurden Presskörper hydrolysiert, die bei sonst gleicher Zusammensetzung kein Zinkoxid enthielten (C).

Kurz nach Hydrolysebeginn entzündete sich das entwickelte Phosphin.

Beispiel 7

70,5 Teile eines gemäss Beispiel 4 behandelten Aluminiumphosphids, 19,3 Teile Harnstoff, 10 Teile Ammoniumcarbamat und 0,2 Teile Zinkoxid (BET-Oberfläche 10 m²/g) wurden unter Luftabschluss innig vermischt und anschliessend zu Formkörpern à 3 g verpresst.

Als Vergleich dienten Formkörper, die aus einer Mischung von 70,5 Teilen silikonisiertem Aluminiumphosphid, 19,5 Teilen Harnstoff und 10 Teilen Ammoniumcarbamat

hergestellt wurden (D). Je 10 Tabletten wurden in einem 250 ml Becherglas mit 30 ml H₂O hydrolysiert. Die Reaktionstemperatur der zinkoxidhaltigen Formulierung erreichte ihr Maximum bei 35 °C, die Vergleichstabletten erreichten 105 °C. Dabei entwickelte sich P₂O₅-Rauch.

Beispiel 8

70 Teile techn. Aluminiumphosphid, 15 Teile Ammoniumcarbamat, 13,5 Teile Harnstoff und 0,5 Teile Zinkoxid wurden innig gemischt und anschliessend mit 10 Teilen einer 10%igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon in Dichlormethan besprüht. Nach Verdunsten des Lösungsmittels lag die Formulierung als feines Granulat vor. Je 50 g dieses Granulates und 50 g eines bis auf den Anteil an Zinkoxid gleichartigen Granulates wurden mit 50 ml H₂O in einem 400 ml Becherglas zur Reaktion gebracht.

Die Reaktion des Zinkoxid-freien Granulates verlief rasch und heftig mit Bildung von P₂O₅-Rauch. Die erfindungsgemässe Formulierung reagierte sehr langsam und erreichte nur eine maximale Reaktionstemperatur von 37 °C, obwohl ein Hydrophobierungsmittel nicht vorhanden war.

Beispiel 9

70 Teile techn. Aluminiumphosphid, 20 Teile Ammoniumcarbamat, 7 Teile Harnstoff und 3 Teile Aluminiumstearat wurden unter Luftabschluss innig vermischt. Diese Mischung wurde geteilt und eine Hälfte direkt, die andere Hälfte nach Zusatz von 2 Zeilen Zinkpulver (gehandelt als Zn-Staub) zu Formkörpern von je 3 g verpresst.

Diese Presskörper wurden folgendem Hydrolyseversuch unterworfen: Je 10 Tabletten wurden in einem 400 ml Becherglas mit 20 ml Wasser übergossen und der Temperaturanstieg während der Hydrolyse gemessen. Das Temperaturmaximum der Zink-haltigen Tabletten lag bei 34 °C, die Zink-freien Tabletten erreichten 94 °C. Hierbei entwickelte sich P₂O₅-Rauch.

Beispiel 10

70 Teile techn. Aluminiumphosphid, 15 Teile Ammoniumcarbamat, 12 Teile Harnstoff und 3 Teile Stearinsäure wurden unter Luftabschluss innig vermischt. Eine Hälfte der Mischung wurde direkt, die andere Hälfte nach Zusatz von 2 Teilen Zinksulfat zu Formkörpern von je 6 g verpresst.

Bei einem anschliessend durchgeführten Hydrolyseversuch (gemäss Beispiel 9) verlief die Reaktion der Zinksulfat-haltigen Presskörper sehr ruhig, die Maximaltemperatur lag bei 33 °C. Die Vergleichspresslinge reagierten wesentlich heftiger unter Bildung von P₂O₅-Rauch.

Beispiel 11

Es wurden Presskörper nach Beispiel 10 hergestellt, bei denen das Zinksulfat durch basisches Zinkcarbonat ersetzt wurde.

Auch diese Presskörper reagierten sehr langsam mit H₂O, während die damit verglichenen Zinksalz-freien Presskörper einen stürmischen Reaktionsverlauf zeigten und P₂O₅-Rauch entwickelt wurde.

Tabelle 1
Temperaturverlauf der Hydrolyse von je 10 Tabletten mit 30 ml H₂O

Formulierung gemäss Beispiel	Zusammensetzung in Gewichtsteilen	Temperatur nach 5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	T max. (min)
1	70 AlP, 25 AC, 3 Stearin, 2 Zn-Stearat	22	24	26	34	32	37° (55 min)
2	70 AlP, 26 AC, 4 Par., 0,5 ZnO	22	23	25	27,5	28	31° (95 min)

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Temperaturverlauf der Hydrolyse von je 10 Tabletten mit 30 ml H₂O

Formulierung gemäss Beispiel	Zusammensetzung in Gewichtsteilen	Temperatur nach					T max. (min)
		5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	
3	60 AlP, 20 AC, 15 HSt., 3 Al-Stearat, 2 Zn-Stearat	21	23,5	26	29	34	36° (45 min)
4	70 AlP, 15 HN ₄ Cl, 14 HSt., 0,5 H-Siloxan, 0,5 Zn-Borat	21	22	23,5	26	26,5	26,5° (55 min)
6	70 AlP, 15 NH ₄ Cl, 14,8 HSt., 0,2 ZnO	20	20	20,5	21,5	22	23° (75 min)
7	70 AlP, 10 AC, 19,3 HSt., 0,5 H-Siloxan, 0,2 ZnO	22	24	27	33	34	35° (75 min)

Vergleichs- versuche	Zusammensetzung in Gewichtsteilen	Temperatur nach					T max. (min)
		5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	
A	70 AlP, 26 AC, 4 Par.	25	31	62	80		105° (20 min)
B	60 AlP, 35 HSt, 3 Al-Stearat, 2 Zn-Stearat	25	43	104			107° (17 min)
C	70 AlP, 15 NH ₄ Cl, 15 HSt.,	28	74	97			114° (13 min)
D	70 AlP, 10 AC, 19,5 HSt., 0,5 H-Siloxan	26	37	63	76		105° (24 min)

AIP-techn. Aluminiumphosphid, AC-Ammoniumcarbamat, Par.-Hartparaffin DAB 6 HSt-Harnstoff,
H-Siloxan – Hydrogenpolymethylsiloxan

Die Presskörper aus den Beispielen 1–6 wurden folgendem Versuch unterworfen:

Je 3 Tabletten wurden in einer ½ m² fassenden Gaskammer bei 20 °C und ca. 70% rel. Luftfeuchtigkeit ausgelegt und in festgelegten Zeitabständen die freigesetzte PH₃-Gasmenge mittels Dräger-Röhrchen bestimmt. Es zeigte sich,

dass trotz extrem verlangsamer Reaktion mit flüssigem Wasser die Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit nicht beeinträchtigt wird.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 festgehalten, die Benennung der Proben entspricht Tabelle 1.

Tabelle 2
PH₃ - Freisetzung

Formulierung gemäss Beispiel	30 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	24 h
1	80	120	240	370	490	560	680	2400
2	80	180	280	320	400	540	680	2350
3	40	90	180	290	370	510	610	2400
4	60	160	280	430	600	670	790	2350
6	90	200	300	450	550	700	790	2400
A	70	180	250	350	400	520	700	2400
B	80	180	270	350	410	500	590	2200
C	90	190	310	450	630	710	780	2350

Die Tabelle 2 zeigt deutlich, dass durch den Zusatz erfindungsgemässer Zinkverbindungen die Zersetzung des Aluminiumphosphids durch Luftfeuchtigkeit nicht beeinträchtigt wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in Beispiel 3 die Formulierung nur 60% Aluminiumphosphid enthält.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht Schädlingsbe-

kämpfungsmittel auf der Basis von hydrolysierbarem AIP, die unter Beibehaltung der gewünschten, dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Ausgasungsmerkmalen, einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Feuersicherheit bei der praktischen Anwendung der Mittel zur Schädlingsbekämpfung leisten.