



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 650 643 A5

⑤ Int. Cl.⁴: A 01 N 25/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

| | |
|--|--|
| <p>⑰ Gesuchsnummer: 6794/82</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 22.11.1982</p> <p>㉓ Priorität(en): 23.11.1981 US 324044</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.08.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.08.1985</p> | <p>⑰ Inhaber: Westvaco Corporation, New York/NY (US)</p> <p>⑰② Erfinder: Baker, Frederick S., Charleston/SC (US)</p> <p>⑰④ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p> |
|--|--|

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen.**

⑤⑦ Mindestens ein Pestizid und/oder Wachstumsregulator und/oder Pheromon wird mit wasserunlöslichem Alkallignin gemischt. Die Wirkstoffe sind mit dem Lignin verträglich. Das Mischen erfolgt unter Einwirkung von Scherkraft und Wärme bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der genannten Wirkstoffe. Vorzugsweise werden der Wirkstoff und das Lignin koextrudiert und pelletisiert, damit sie leichter gehandhabt und angewandt werden können.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen, dadurch gekennzeichnet, dass ein wasserunlösliches Alkalilignin mit einer wirksamen Menge mindestens eines der genannten Wirkstoffe, die mit dem Lignin verträglich sind, unter der Einwirkung von Scherkräften bei der Mischungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Wirkstoffes mischt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalilignin Kraftlignin verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Scherkräfte mit Hilfe eines Extruders erzeugt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Scherkräfte mit Hilfe einer Extrusionsspaltisiermaschine erzeugt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Scherkräfte mit Hilfe eines Mischers mit hoher Scherkraft erzeugt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe aus Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Bakteriziden, Mitiziden, Nematoziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen gewählt sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe Herbizide sind, die aus (2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure, 2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, (2,4,5-Trichlorphenoxy)-essigsäure, 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-1,3,5-triazin, 3-Cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazin-2,4-dion,

2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, 4-Amino-6-tert.-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on, 3-Isopropyl-(1H)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxyd, 2,3,6-Trichlorphenyl)-essigsäure, 7-Oxabicyclo-[2,2,1]-heptan-2,3-dicarbonsäure und 2-(4-Chlor-6-äthylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-methylpropionitril gewählt sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffe Fungizide sind, die aus 1,2,3,6-Tetrahydro-N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)phthalimid und Tetrachlorisophthalsäuredinitril gewählt sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff das Bakterizid 2-(4'-Aminobenzolsulfonylamino)-4,6-dimethylpyrimidin ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff der Wachstumsregulator 1-Naphthalinessigsäure ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff das Insektizid, Mitizid und Nematozid 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbammat ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Wirkstoff zu Lignin 1:19 bis 19:1 beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen gegenüber dem genannten Wirkstoff allein eine verringerte phytotoxische Wirkung hat.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Mittels zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen. Das Verfahren besteht darin, dass man ein wasserunlösliches Alkalilignin mit einer wirksamen Menge mindestens eines der genannten Wirkstoffe, die mit dem Lignin verträglich sind, unter der Einwirkung von Scherkräften bei einer Mischungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Wirkstoffes mischt.

Wenn ein Pestizid zur Bekämpfung von Schädlingen in die Umgebung freigegeben wird, kommt ein grosser Teil desselben mit der Erdoberfläche in Berührung. Das physikalische und chemische Verhalten des Pestizids in bezug auf die Umgebung spielt eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Persistenz und der biologischen Aktivität des Pestizids. Die biologische Verfügbarkeit eines Pestizids hängt von der Adsorption durch die Oberflächen der festen Bestandteile der Erde, von dem Auslaugen und der Diffusion in die Erdgrundmasse und vom Abbau des Pestizids durch chemische Reaktion, photochemische Reaktion und biologische oder biochemische Reaktion ab. Für diejenigen Pestizide, die auf die Blätter von Kulturpflanzen aufgebracht werden, kann ein signifikanter Verlust an Pestizid durch Verdampfung und/oder Ausfällung auftreten. Die Kompensation dieser Effekte durch Aufbringung überschüssiger Mengen des Pestizides, um seine biologische Verfügbarkeit zu gewährleisten, hat oft eine phytotoxische Wirkung auf die erwünschte Vegetation.

Es wurden Mittel zur verzögerten Freigabe von Pestiziden entwickelt, um deren Aufbringung in Mengen zu ermög-

lichen, die eine praktisch konstante aktive pestizide Menge eines Pestizides während eines längeren Zeitraums ergeben.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Erzielung einer gesteuerten Freigabe oder verzögerten Freigabe von Pestiziden aus dem Stand der Technik bekannt. Die US-PS Nr. 3 172 752 auf den Namen von H. L. Pierce ist auf ein Mittel zur gesteuerten Freigabe einer aktiven landwirtschaftlichen Substanz gerichtet. Das Mittel besteht aus vergrösserten Partikeln, die aus gemahlenem, expandiertem Perlit gebildet sind, die in geeigneter Weise nach Kornklassen getrennt und getrocknet werden. Die Partikel von expandiertem Perlit werden mit viskosen aktiven Materialien und Bindemitteln, die erhärten, beschichtet und imprägniert. Bei der Anwendung lösen sich die aktiven Materialien und Bindemittel langsam auf.

Die US-PS Nr. 3 252 786 auf den Namen von A. J. Bozelli et al. stellt ein Mittel zur langsamen Freigabe eines Düngemittels zur Verfügung, das eine Dispersion von festem Harnstoff in festem Erdölwachs aufweist, wobei in dem Wachs eine geringe Menge eines partiell oxydierten Kollophoniums gelöst ist.

Die US-PS Nr. 3 393 990 auf den Namen von R. J. Geary beschreibt ein Pestizid, wobei das Pestizid zur Erzielung einer grossen spezifischen Oberfläche gemahlen wird, so dass es seine grösste Wirksamkeit aufweist. Das Pestizid wird mittels eines stabilisierten Copolymersubstrates an Ort und Stelle gehalten, während es langsam freigegeben wird.

Die US-PS Nr. 3 516 941 auf den Namen von G. W. Matson beschreibt ein Verfahren zur Erzielung einer ge-

steuerten Freigabe von Materialien in Tröpfchengrößen durch Mikroinkapselung.

Ein Verfahren zur Steuerung der Freigabe von Pestiziden unter Verwendung von Lignin wird in der US-PS Nr. 3 813 236 auf den Namen von G. G. Allan vorgeschlagen. Dieses Patent beschreibt die Bindung eines Pestizids durch chemische kovalente Bindungen an ein polymeres Lignin-substrat. Das Pestizid wird durch Zerstörung von kovalenten chemischen Bindungen freigegeben.

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Lignin zur Steuerung der Freigabe von Pestiziden ist in der US-PS Nr. 3 929 453 auf den Namen von Dimitri und Falkehag beschrieben. Dabei werden ein Ligninpolymer und ein Pestizid durch physikalische Bindungen verbunden.

In der US-PS Nr. 3 984 225 auf den Namen von K. D. Sears et al. werden Bodenverbesserungsmittel und Düngemittel für die langsame Freigabe hergestellt durch die Umsetzung von ligninhaltiger verbrauchter Sulfatlaugung mit Hexamethylentetramin oder mit einem Ammoniak-Formaldehyd-Gemisch.

Die US-PS Nr. 4 011 061 auf den Namen von R. K. Forseen beschreibt agglomerierte Partikel, die organophobe wasserlösliche Kerne aufweisen, die von kleineren, klebenden organophilen Partikeln umgeben sind. Die agglomerierten Partikel werden mit Hilfe eines organischen, wasserunlöslichen Bindemittels zu einer zusammenhängenden Masse verbunden, um Mittel für die verzögerte Freigabe herzustellen.

Die US-PS Nr. 4 184 866 und Nr. 4 244 729 auf den Namen H. T. DelliColli et al. offenbaren einen verbesserten Träger für ein Mittel mit verzögerter Freigabe. Der verbesserte Träger ist ein reversibel quellbares Ligningel, das durch Vernetzen eines Alkalilignins mit Epichlorhydrin hergestellt wird.

Die US-PS-Nr. 4 244 728 auf den Namen von DelliColli et al. beschreibt ebenfalls einen verbesserten Pestizidträger für die verzögerte Freigabe in Form eines reversibel quellbaren Ligningels. In diesem Falle wird Alkalilignin mit Formaldehyd vernetzt.

In der DE-OS Nr. 2 501 808 schlagen Allan und Neogi Pestizide vor, die mit Polymeren (einschliesslich Lignin) mit oder ohne Trägermaterial kombiniert sind, um eine langsame Freigabe des Pestizids zu erzielen. Das Mittel wird hergestellt, indem man das feste Polymer bis zum flüssigen Zustand erhitzt und dann bei der genannten Temperatur das gewünschte Pestizid oder das Pestizid und den Träger gründlich einmischt. Es werden Beispiele angegeben, bei denen Pestizide bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Pestizide zu geschmolzenem Polyvinylacetat und geschmolzenem Gilsonit zugegeben werden. Es wird auch vorgeschlagen, Lignin mit Pestiziden durch Verdampfung eines gemeinsamen Lösungsmittels zu kombinieren.

Erfindungsgemäss werden andererseits Mittel zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen hergestellt, indem man ein wasserunlösliches Alkalilignin mit einer wirksamen Menge mindestens eines der genannten Wirkstoffe, die mit dem Lignin verträglich sind, unter der Einwirkung von Scherkräften bei einer Mischungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Wirkstoffes mischt. Da die angewandte Temperatur von dem verwendeten Wirkstoff abhängt, lässt sich das Verfahren für eine grosse Anzahl von Wirkstoffen anwenden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht in der Möglichkeit, zwei oder mehr miteinander verträgliche Wirkstoffe in eine einzige Formulierung einzuverleiben. Da das Verfahren unterhalb des Schmelzpunktes der Komponenten ausgeführt wird, ist auch nur eine verhältnismässig geringe Energiezufuhr pro Gewichtseinheit der Kombination erforder-

lich. Da das Verfahren unterhalb des Schmelzpunktes der Wirkstoffe ausgeführt wird, lässt sich ferner ein chemischer Abbau des Wirkstoffes vermeiden. Viele der genannten Wirkstoffe zersetzen sich bei ihrem Schmelzpunkt, wobei einige äusserst toxische (sowohl für Menschen als auch für Pflanzen) Abbauprodukte ergeben (z. B. 2,4,5-T → Dioxin). Ein ausgeprägter Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von Mitteln zur gesteuerten Freigabe ist die Verringerung der phytotoxischen Wirkung der Wirkstoffe.

Die Komponenten der erfindungsgemäss herstellbaren Mittel zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen werden in den gewünschten Mengenverhältnissen unter der Einwirkung von vorzugsweise hohen Scherkräften bei einer Mischungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Wirkstoffe gemischt. Das Mischen der Komponenten unter hoher Scherbeanspruchung kann erzielt werden unter Verwendung verschiedener Arten von Mischungsvorrichtungen oder durch Coextrusion. Die Mischungstemperatur ist die Temperatur, bei der eine Lösung von Wirkstoff in Lignin als Feststoff in Feststoff erzielt wird. Die Wirkstoffe werden entweder als mit Lignin verträglich oder als mit Lignin unverträglich bezeichnet in Abhängigkeit von der Tatsache, ob eine Lösung von Wirkstoff und Lignin als Feststoff in Feststoff gebildet werden kann oder nicht (d. h. in Abhängigkeit von der Tatsache, ob eine Mischungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Wirkstoffes existiert oder nicht). Für die mit Lignin verträglichen Wirkstoffe braucht das Mittel keine zusätzlichen Komponenten zu enthalten.

Ein erfindungsgemäss verwendbares Lignin ist das wasserunlösliche, nicht sulfonierte Lignin, das erhalten wird aus der alkalischen Lösung oder Schwarzlaugung, die bei dem alkalischen Aufschluss von Lignocellulosematerialien gewonnen wird. Alkalilignine sind Sulfatlignine (Kraftlignine) oder Sodalignine, was vom angewandten Aufschlussverfahren abhängt. Bei dem Sulfat- oder Kraftverfahren werden die Holzschnitze in einer Lösung aufgeschlossen, die Natriumhydroxyd und Sulfid enthält; beim Sodaverfahren wird hingegen nur eine Lösung von Natriumhydroxyd verwendet. Das Sulfatverfahren kann kontinuierlich in einem Kamyr-Kocher oder diskontinuierlich ausgeführt werden.

Das wasserunlösliche Alkalilignin kann mit einem der genannten Wirkstoffe kombiniert werden, um die Wirkung durch Steuerung der Freigabe des Wirkstoffes in wirksamer Weise zu verzögern und dadurch die Phytotoxizität zu verringern. Es kann auch erwünscht sein, das Lignin für eine einzige Anwendung mit mehr als einem Wirkstoff zu kombinieren. Die mit dem Lignin zu kombinierende Menge der genannten Wirkstoffe ist diejenige Menge, die die gewünschte Wirkung erzielt. Eine wirksame die Freigabe verzögernde und die Phytotoxizität verringernde Menge der Ligninkomponente entspricht für die meisten Wirkstoffe einem Verhältnis von Wirkstoff zu Lignin von 1:19 bis 19:1. Eine optimale Freigabesteuerung und Phytotoxizitätsverringerung kann bei einzelnen Wirkstoffen durch Einstellung des Verhältnisses innerhalb des genannten Bereiches erzielt werden.

Die Pestizide, die im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, sind alle Klassen von Pestiziden, zu denen Herbizide, Fungizide, Insektizide, Nematozide, Bakterizide, Mitizide gehören; das Verfahren ist aber nicht auf die genannten Pestizide eingeschränkt. Das Verfahren kann auch auf Wachstumsregulatoren und Pheromone angewandt werden.

Die erfindungsgemäss verwendeten Wirkstoffe können in bezug auf ihre Mischbarkeit mit Lignin in zwei Kategorien eingeteilt werden. Die Wirkstoffe werden aufgrund der rheologischen Eigenschaften ihrer Kombination mit Lignin entweder als mit Lignin verträglich oder als mit Lignin unver-

träglich bezeichnet. Die Bestimmung der Verträglichkeit mit Lignin kann erfolgen, indem man eine Kombination von wasserunlöslichem Alkalilignin und dem Wirkstoff herstellt, wobei man ein handelsübliches elektrisches Drehmomentenrheometer verwendet, das zur Messung von dynamischen Drehmomenten bestimmt ist. Wenn eine trockene Mischung eines verträglichen Wirkstoffes mit Lignin erhitzt wird, beobachtet man einen sehr scharfen und sehr intensiven Anstieg des Betrages des Drehmomentes, das erforderlich ist, um die Mischung bei einer gegebenen Geschwindigkeit zu rühren. Die Temperatur, bei der dies eintritt, ist die Mischungstemperatur für den betreffenden Wirkstoff. Dieses Merkmal, das einem während der Vulkanisation von Kautschuk beobachteten Merkmal etwas ähnlich ist, wird im Falle eines unverträglichen Wirkstoffes nicht beobachtet. Anscheinend gibt es ein Strukturmerkmal des Wirkstoffmoleküls, das, falls es vorhanden ist, den Wirkstoff mit Lignin unverträglich oder in Lignin unlöslich macht. Es scheint nämlich, dass, falls der Wirkstoff mindestens eine Nitrogruppe in seiner Struktur enthält, der Wirkstoff dann mit dem erfindungsgemäss verwendeten Lignin unverträglich ist.

Kombinationen von Lignin und Wirkstoff, die verträgliche bzw. unverträgliche Wirkstoffe enthalten, zeigen einen ausgeprägten Unterschied bezüglich des rheologischen Verhaltens beim Abkühlen. Wenn eine Kombination eines verträglichen Wirkstoffes mit Lignin die Mischungstemperatur durchläuft, bleibt die Mischung eine viskose «Schmelze» und wird erst bei einer viel niedrigeren Temperatur spröde. Die Kombination aus verträglichem Wirkstoff und Lignin zeigt einige der Eigenschaften eines thermoplastischen Materials. Sie kann nämlich wiederholt erhitzt und abgekühlt werden, ohne dass sich die ursprünglichen Eigenschaften offensichtlich ändern. Im Falle einer Kombination aus einem unverträglichen Wirkstoff und Lignin kristallisiert hingegen der Wirkstoff bei oder sehr nahe beim Schmelzpunkt des Wirkstoffes aus der «Schmelze», wobei die «Schmelze» im allgemeinen zu einem Pulver zerbröckelt. Somit liegt die Mischungstemperatur immer unterhalb des Schmelzpunktes des Wirkstoffes. Obgleich die Mischungstemperatur des verträglichen Wirkstoffes sehr nahe bei seinem Schmelzpunkt liegen kann, ist sie gewöhnlich signifikant niedriger als der Schmelzpunkt des betreffenden Wirkstoffes. Es wurde gefunden, dass die Mischungstemperatur eines verträglichen Wirkstoffes häufig 50°C oder mehr unterhalb seines Schmelzpunktes liegt.

Ein Aspekt des Mischungstemperaturphänomens besteht darin, dass die Temperatur, bei der Mischung eintritt, für einen speziellen verträglichen Wirkstoff in Abhängigkeit von dem Verhältnis von Wirkstoff zu Lignin und dem Betrag der ausgeübten Scherkräfte variieren kann. Z. B. ist es möglich, dass die Temperatur, bei der die Mischung bei einem Verhältnis von verträglichem Wirkstoff zu Lignin von 1:1 eintritt, in einem Extruder niedriger ist als die Mischungstemperatur der gleichen Kombination, wenn sie in einem Drehmomentenrheometer, das mit nocken- oder walzenbetätigten Mischschaufeln versehen ist, bestimmt wird.

Beispiele von Kombinationen von verträglichen Wirkstoffen mit Lignin sind in der folgenden Tabelle I zusammen mit einem Vergleich zwischen der Mischungstemperatur (T_B) für den Wirkstoff (bestimmt unter Verwendung eines Drehmomentenrheometers) in dem gegebenen Verhältnis zu Lignin und dem Schmelzpunkt des Wirkstoffes (T_M) wiedergegeben. In Tabelle I stellt $T_M - T_B$ die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Wirkstoffes und seiner Mischungstemperatur dar. Der Wert von $T_M - T_B$ sollte immer positiv sein.

Tabelle I
Mischtemperatur einiger verträglicher Pestizid-Lignin-Kombinationen

| 5 Herbizid und Anteil | T_B (°C) | T_M (°C) | $T_M - T_B$ (°C) |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------------|
| 50% 2,4-D ¹ | 95 | 140 | 45 |
| 50% Simazin ² | 178 | 226 | 48 |
| 10 50% Atrazin ³ | 145 | 176 | 31 |
| 55% Hexazinon ⁴ | 95 | 116 | 21 |
| 50% Bentazon ⁵ | 103 | 138 | 35 |
| 50% Endothall ⁶ | 108 | 144 | 36 |
| 50% Fenac ⁷ | 87 | 160 | 73 |
| 15 55% Metribuzin ⁸ | 112 | 125 | 13 |

¹ (2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure

² 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-1,3,5-triazin

³ 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin

⁴ 3-Cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazin-2,4-dion

20 ⁵ 3-Isopropyl-(1H)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxyd

⁶ 7-Oxabicyclo-[2,2,1]-heptan-2,3-dicarbon säure

⁷ (2,3,6-Trichlorphenyl)-essigsäure

⁸ 4-Amino-6-tert.-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on

25 Weitere mit Lignin mischbare Wirkstoffe sind unter anderem:

die folgenden Herbizide:

(2,4,5-Trichlorphenoxy)-essigsäure,

2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazin,

30 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure und

2-(4-Chlor-6-äthylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-methylpropionitril;

die folgenden Fungizide:

1,2,3,6-Tetrahydro-N-(1,1,2,2-tetrachloräthylthio)phthal-

35 imid und

Tetrachlorisophthalsäuredinitril;

das folgende Bakterizid:

2-(4'-Aminobenzolsulfonylamino)-4,6-dimethylpyrimidin;

der folgende Wachstumsregulator:

40 1-Naphthalinessigsäure;

das folgende Insektizid, Mitizid und Nematizid;

2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamat.

Zusätzlich zu dem mindestens einen Wirkstoff und Lignin können zusätzliche Bestandteile, wie Tone, wach-

45 tumsfördernde Mittel und/oder Düngemittel, in die Formulierung einverleibt werden. Es können auch Additive verwendet werden, um die Freigabegeschwindigkeit genauer zu steuern. Z. B. könnte ein Teil des wasserunlöslichen Alkalilignins durch wasserlösliches Lignin, wasserlösliche Salze oder

50 Harnstoff ersetzt werden, um eine schnellere gesteuerte Freigabe des Wirkstoffes zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu kann die Freigabegeschwindigkeit des Wirkstoffes weitgehend verzögert werden, wenn man Additive, wie synthetische Polymere, in die Freigabemittel einverleibt. Beispiele

55 von synthetischen Polymeren sind Polyäthylen, Polystyrol und Poly-(phenylenoxyd).

Die Komponenten des Mittels zur verzögerten Freigabe von Pestiziden, Wachstumsregulatoren und Pheromonen werden unter der Wirkung einer hohen Scherbeanspruchung

60 und von Wärme bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Wirkstoffkomponente gemischt. Die Scherkräfte können durch einen Mischer mit hoher Scherbeanspruchung, wie einen Banbury-Mischer oder einen Henschel-Mischer, erzeugt werden. Jedoch wird die Extrusion

gegenüber dem Mischen bevorzugt, weil die Coextrusion der Komponenten bei sorgfältig gesteuerten Verfahrenstemperaturen viele Vorteile bietet. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass beim Extrusionsprozess ein hohes Mass an Pro-

zesssteuerungstechnologie angewandt werden kann, um die Schwierigkeiten, die mit der Verarbeitung von toxischen Chemikalien verbunden sind (z. B. Einwirkung auf das Betriebspersonal, Verunreinigung der unmittelbaren Umgebung usw.), zu beseitigen oder auf ein Minimum herabzusetzen.

Der wesentliche Teil eines Extruders ist eine archimedische Schraube, die in einem rohrförmigen Gehäuse rotiert. Die Schraube vermag unter einem gegebenen Satz von Betriebsbedingungen ein Material mit einer spezifischen Geschwindigkeit zu pumpen. Die meisten mathematischen Behandlungen des Schraubenextrusionsverfahrens unterscheiden drei verschiedene Bereiche, in denen die Materialien in ihrem getrennten festen Zustand gefördert werden («Feed Zone»), unter der Einwirkung von geführter Wärme und Scherkraft gemischt werden («Compression or Transition Zone») bzw. die resultierende Mischung gemischt und gepumpt wird («Metering Zone»). Der Extruder kann entweder eine Schraube aufweisen oder zwei Schrauben aufweisen, wobei die Schrauben entweder gegensinnig oder gleichsinnig rotieren.

Die Komponenten des Wirkstofffreigabemittels werden in den gewünschten Mengenverhältnissen gemischt, entweder unter Verwendung eines diskontinuierlichen Mischers oder unter Verwendung einer kontinuierlichen Mischvorrichtung, die durch Schwerkraft- oder volumetrische Speisevorrichtungen beschickt wird. Das Gemisch wird kontinuierlich in den Fülltrichter eines Schraubenextruders eingeführt, wo es unter dem Einfluss der Schwerkraft oder typischer mit Hilfe einer schrauben- oder kolbenbetätigten Zwangsbeschickung in den Fülltrichter-Auslaufstutzen des Extruders gespeist wird. Man kann aber auch eine oder mehrere der Komponenten des Freigabemittels in getrennte Öffnungen in der «feed zone» und/oder der «compression zone» des Extruders einspeisen. Wenn man flüssige Wirkstoffe oder andere flüssige Komponenten des Freigabemittels einverleibt, kann die flüssige Komponente in ähnlicher Weise in eine entsprechende Zone des Extruders injiziert werden. Das Gemisch wird durch die Pumpwirkung der rotierenden Schraube oder Schrauben durch die verschiedenen Zonen des Extruders gefördert und tritt an der Matrizenstirnfläche als heisse, innige Mischung aus. Wenn es erforderlich ist zu gewährleisten, dass eine Homogenisierung des gemischten Freigabemittels (bezüglich Temperatur und bezüglich Zusammensetzung) erzielt worden ist, können statische Mischer, wie die von Kenics, Koch bzw. Ross gelieferten statischen Mischer, zwischen die Steuerung des Extruders und die Matrize eingefügt werden.

Die Betriebsbedingungen des Extruders, wie Einspeisegeschwindigkeit, Schraubengeschwindigkeit, Temperatur usw., werden unter Berücksichtigung der gewünschten Verweilzeit, des gewünschten Temperaturgradienten entlang des rohrförmigen Gehäuses des Extruders und der thermischen und rheologischen Eigenschaften der Mischung und ihrer Komponenten eingestellt. Im allgemeinen werden die Betriebsbedingungen des Extruders ungeachtet anderer Einschränkungen für eine maximale Produktionsgeschwindigkeit optimiert.

Das aus der Matrize austretende heisse Extrudat wird im typischen Falle zerschnitten oder «pelletisiert» unter Verwendung eines an der Matrizenstirnfläche rotierenden Trennmessers (Heissverfahren) oder, wenn es kühler ist, durch eine Pelletisiermaschine geführt, wo es zu Pellets mit der gewünschten Länge und dem gewünschten Durchmesser zerkleinert wird. Die Pelletisierungsoperation kann aber auch ausgeführt werden, während die Matrizenstirnfläche in einem flüssigen Medium enthalten ist (Nassprozess), wobei man ein an der Matrizenstirnfläche rotierendes Trennmesser

verwendet, das innerhalb einer flüssigkeitsdichten Kammer montiert ist. Wasser oder eine beliebige andere geeignete Flüssigkeit wird durch die Kammer umgewälzt, wodurch das pelletisierte Extrudat von der Matrizenstirnfläche entfernt wird. Die Pellets werden durch das flüssige Medium zu einem Separator transportiert, wo die Pellets isoliert und gefördert werden, z. B. zu einem Wirbelschichttrockner. Das flüssige Medium wird durch die Pelletisierkammer umgewälzt, wobei es erforderlichenfalls einen Wärm austauscher durchläuft, um die Temperatur des Schneidmediums auf dem gewünschten Wert zu halten.

Zu den Faktoren, die die Grösse und die Abmessungen des pelletisierten Extrudats beeinflussen, gehören die Extrusionsgeschwindigkeit, die Ausgestaltung der Matrize und die Rotationsgeschwindigkeit des Trennmessers. Erforderlichenfalls kann eine weitere Verringerung der Grösse erzielt werden, indem man herkömmliche Grobzerkleinerungs- und / oder Klassierungseinrichtungen anwendet. Das Produkt, das ausserhalb der gewünschten Partikelgrössenbereiche liegt, wird in den Extrusionsprozess zurückgeführt, wobei es im allgemeinen in eine zweckmässige und geeignete Zone des Extruders eingeführt wird.

Die extrudierten Wirkstofffreigabemittel können in beliebiger Formulierungstypen von festen Agrochemikalien, die für die Aufbringung auf Pflanzen, die Erde, Samen usw. verwendet werden, wie Granulate, in Wasser dispergierbare Granulate oder Spritzpulver, einverleibt werden.

Die hohen Scherkräfte, die für die Mischung der Komponenten erforderlich sind, können auch durch eine Extrusionspelletisiermaschine, wie die California-Pelletisiermaschine, erzeugt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht beschränken.

Beispiel 1

Unter Verwendung eines Bandmischers wurde ein Gemisch des Herbizids Cyanazin mit Kraftlignin im Gewichtsverhältnis 11:9 gebildet und kontinuierlich in den Fülltrichter eines Schraubenextruders gefördert. Unter der hohen Scherwirkung des Schraubenextruders trat eine innige Mischung der Komponenten ein, ehe der Temperaturgradient in dem Extrudergehäuse 110°C erreicht hatte. Die maximale Temperatur bei der Extrusion wurde auf 127°C an der Matrize beschränkt. (Die Temperatur an der Matrize ist die höchste Temperatur, der die Kombination während der Extrusion im allgemeinen ausgesetzt wird). Das heisse Extrudat wurde unter Verwendung eines rotierenden Trennmessers pelletisiert.

Das gleiche Verfahren wurde angewandt, um andere Pestizide, wie in Tabelle III angegeben, zu mischen.

Tabelle III

Extrudierbedingungen für die Bildung von Pestizid-Lignin-Kombinationen

| Komponenten | Mischtemperatur ¹ (°C) | Temperatur an der Matrize (°C) |
|---|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 55% Cyanazin 35% Lignin 10% Kolophonium | 105 | 113 |
| 50% 2,4-D 50% Lignin | 95 | 105 |
| 40% Hexazinon 60% Lignin | 85 | 111 |

Tabelle III (Fortsetzung)

| Komponenten | Mischtemperatur ¹ (°C) | Temperatur an der Matrize (°C) |
|---|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 55% Metribuzin 45% Lignin | 80 | 101 |
| 55% Metribuzin 35% Lignin 10% Kolophonium | 69 | 91 |

¹ Der Punkt auf dem Temperaturgradienten, an dem das Mischen erfolgt war.

Beispiel 2

Die verzögerte Freigabewirkung des Lignins und/oder des Lignins und des Kolophoniums in der nach dem Verfahren von Beispiel 1 gebildeten Kombination wurde bestimmt, indem man eine Probe eines hergestellten Freigabemittels, die in einem Käfig aus rostfreiem Stahlgewebe enthalten war, in Wasser hängte, das auf 25°C gehalten wurde und mit einer konstanten Austauschgeschwindigkeit von 87 ml pro Stunde durch die Probe floss. Die Konzentration (in Teilen pro Million Teile) des Herbizides in dem Eluat wurde zu verschiedenen Zeiten bestimmt, wobei man eine Hochleistungs-Flüssig-chromatographie-Analysenmethode (HPLC) anwandte. Die resultierenden Freigabeprofile sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

Freigabeprofile von Mitteln zur Freigabe von Herbiziden

| Zeit (Tage) | Konzentration des Herbizides im Eluat (ppm) | | |
|-------------|---|--|---|
| | Hexazinon ¹ (0 Gew.% Kolophonium) | Metribuzin ² (0 Gew.% Kolophonium) | Metribuzin ³ (10 Gew.% Kolophonium) |
| 0,08 | 233,00 | 76,90 | 54,30 |
| 0,21 | 148,90 | 44,60 | 32,30 |
| 0,33 | 127,10 | 33,00 | 24,60 |
| 1,00 | 39,20 | 18,50 | 13,20 |
| 1,17 | 28,70 | 17,20 | 12,20 |
| 1,33 | 22,90 | 16,40 | 11,40 |
| 1,83 | 10,40 | 15,32 | 10,02 |
| 2,83 | 4,27 | 13,18 | 9,28 |
| 6,96 | 0,74 | 5,95 | 6,76 |
| 8,29 | 0,51 | 4,96 | 5,80 |
| 9,29 | 0,45 | 4,41 | 5,21 |
| 11,17 | 0,36 | 4,27 | 4,40 |
| 13,00 | 0,26 | 3,09 | 3,27 |
| 15,00 | 0,24 | 2,83 | 2,89 |
| 17,00 | 0,24 | 2,42 | 2,41 |
| 19,00 | 0,15 | 2,10 | 2,01 |
| 22,00 | 0,13 | 1,90 | 1,90 |
| 24,00 | 0,11 | 1,66 | 1,61 |
| 30,00 | 0,09 | 1,22 | 1,08 |

¹ Hexazinon/Lignin-Freigabemittel, das 40 Gew.-% Hexazinon und 60 Gew.-% Lignin enthält.

² Metribuzin/Lignin-Freigabemittel, das 55 Gew.-% Metribuzin und 45 Gew.-% Lignin enthält.

³ Metribuzin/Lignin-Freigabemittel, das 55 Gew.-% Metribuzin, 10 Gew.-% Kolophonium und 35 Gew.-% Lignin enthält.

Eine Herbizidkonzentration von 1 Teil pro Million Teile entspricht ungefähr der Aufbringung von ca. 1,1 kg Herbizid (Wirkstoffkomponente) pro Hektar. Aufbringungsraten, die im allgemeinen als herbizid wirksam und wirtschaftlich angesehen werden, liegen im typischen Falle im Bereich von 0,11 bis 0,55 kg Wirkstoffkomponente pro Hektar, d. h. einer «Konzentration» von 0,1 bis 5 Teilen pro Million Teile, sind aber nicht darauf beschränkt.

Die grössere Freigabegeschwindigkeit, die die Kombination aus Hexazinon und Lignin zeigt gegenüber den beiden Metribuzin enthaltenden Freigabemitteln ist eine Folge der höheren Wasserlöslichkeit von Hexazinon. Z. B. wird die gleiche Menge an reinem Hexazinon (wie in der Kombination von Tabelle IV) unter gleichen Bedingungen des Wasserflusses insgesamt in weniger als 15 Minuten «freigegeben» (d. h. in dem Wasser gelöst). Die gleiche Menge Metribuzin (wie in den Kombinationen in Tabelle IV) wird jedoch unter identischen Bedingungen insgesamt in weniger als 5 Stunden freigegeben.

Somit zeigen die Daten in Tabelle IV die verzögerten Freigabeeigenschaften der gemischten Kombinationen.

Ausserdem zeigen die Daten für die beiden Metribuzin-Proben die Wirkung der Kolophoniumkomponente, indem sie zur Verzögerung der Freigabe des Pestizides beiträgt.

Beispiel 3

Da gewisse Kulturpflanzen nur eine marginale Toleranz haben in bezug auf Herbizide, die für die wichtigsten Unkrautprobleme erforderlich sind (wie beispielsweise die marginale Toleranz von Sojabohnen gegen Metribuzin), und infolge von Wetterbedingungen, Wechselwirkungen mit anderen Chemikalien, Unterschieden hinsichtlich der Kulturpflanzenvarietäten oder Fehlern bei der Anwendung eine Schädigung von Kulturpflanzen eintreten kann, ist die Verringerung der phytotoxischen Wirkungen eines Pestizides eine erwünschte Eigenschaft eines Freigabesystems.

Die die Phytotoxizität verringern den Eigenschaften der erfindungsgemäss hergestellten Freigabemittel sind ersicht-

lich aus Tests, die durchgeführt wurden, indem Weihrauchkiefersämlinge, die eine Vegetationsperiode in der Baumschule und keine Vegetationsperioden auf dem Feld verbraucht haben, unmittelbar nach dem Verpflanzen der Sämlinge aus der Baumschule in das Feld mit 2,4-D behandelt wurden. Ungefähr die Hälfte der Sämlinge wurden mit reinem 2,4-D behandelt, und die andere Hälfte wurde mit einer gemischten Kombination von 50% 2,4-D und 50% Lignin behandelt. Die mit dem in herkömmlicher Weise angewand-

ten 2,4-D behandelten Sämlinge zeigten eine 50%ige Mortalitätsrate, während die Sämlinge, die mit einer Kombination aus 2,4-D und Lignin (bei der gleichen Aufbringungsrate an 2,4-D pro Hektar) behandelt worden waren, nur eine Mortalitätsrate von 25% zeigten. In diesem Alter sind Weihrauchkiefen besonders empfindlich gegen 2,4-D. Daher wird eine Reduktion der Mortalitätsrate als Beweis für die Verringerung der Phytotoxizität von 2,4-D angesehen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65