



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: B 01 J 2/00  
A 01 N 25/12

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT** A5

11

**638 406**

<p>21 Gesuchsnummer: 9985/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 25.09.1978</p> <p>30 Priorität(en): 28.09.1977 DE 2743485</p> <p>24 Patent erteilt: 30.09.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1983</p>	<p>73 Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>72 Erfinder: Dr. Rudolf Heinrich, Kelkheim/Taunus (DE) Dr. Gerhard Prante, Hofheim/Taunus (DE) Dr. Heinz Frensch, Frankfurt a.M. (DE) Dr. Klaus-Detlef Bock, Kelsterbach (DE) Rolf Meyer, Hofheim/Taunus (DE)</p> <p>74 Vertreter: Brühwiler &amp; Co., Zürich</p>
---	---

**54 Verfahren zur Herstellung von biologisch wirksamen Pellets oder Granulaten.**

57 Biologisch wirksame Pellets oder Granulate werden hergestellt, indem man zu einer Mischung aus mindestens einem Trägerstoff und mindestens einem biologisch wirksamen Material Di- oder Polyisocyanate oder deren Präpolymere und H-aktive Verbindungen aus der Gruppe Wasser und/oder organische Di- oder Poly-(hydroxy- und/oder amino-)Verbindungen oder deren polykondensationsfähigen Mischungen zumischt. Man granuliert oder pelletiert diese Mischung und lässt die erhaltenen Granulate oder Pellets bei Temperaturen von 10 ° bis 60 °C aushärten.

Die Pellets oder Granulate werden zur Schädlingsbekämpfung verwendet. Sie zeigen Depotwirkung.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von biologisch wirksamen Pellets oder Granulaten, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer Mischung aus mindestens einem Trägerstoff und mindestens einem biologisch wirksamen Material Di- oder Polyisocyanate oder deren Präpolymere und H-aktive Verbindungen aus der Gruppe Wasser und/oder organische Di- oder Poly-(hydroxy- und/oder amino-)Verbindungen oder deren polykondensationsfähige Mischungen zumischt, diese Mischung granuliert oder pelletiert und die erhaltenen Granulate oder Pellets bei Temperaturen von 10° bis 60 °C aushärten lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltenen Granulate oder Pellets bei Temperaturen von 20 bis 50 °C, insbesondere bei Raumtemperatur, aushärten lässt.

3. Biologisch wirksame Granulate oder Pellets, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

4. Granulate oder Pellets nach Anspruch 3, hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 2.

5. Verwendung der Granulate oder Pellets nach Anspruch 3 zur Schädlingsbekämpfung.

6. Verwendung nach Anspruch 5 der Granulate oder Pellets nach Anspruch 4.

Es ist bekannt, pestizide Mittel enthaltende Granulate unterschiedlicher Grösse unter Verwendung von natürlichen mineralischen Trägern oder von Trägern pflanzlichen Ursprungs herzustellen. Auch hochpolymere Naturstoffe oder Verbindungen auf Kunststoffbasis wurden für diesen Zweck eingesetzt.

Über die Technik der Herstellung von Granulaten aus mineralischen Trägern sowie deren Eigenschaften berichtet James A. Polon in *Pesticide Formulations*, edited by Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker Inc., New York, 1973, S. 186–205. Durch den Einsatz von hochpolymeren Kunststoffen anstelle von natürlichen porösen Trägern wurde versucht, die Abgabe der aktiven Substanzen zu verzögern. Es wurde auch versucht, an den obengenannten natürlichen Trägerstoffen mineralischen oder pflanzlichen Ursprungs pestizide Mittel zu adsorbieren und die dabei erhaltenen Produkte nachträglich mit mehr oder weniger stark wasserlöslichen Substanzen zu umhüllen.

Zweck dieser Granulate ist es, pestizide Mittel aufzunehmen, zu deponieren und nach Applikation mehr oder weniger langsam an die Umgebung abzugeben. Auf diese Weise sollen die Wirkstoffe auch während eines längeren Zeitraums auf tierische oder pflanzliche Schädlinge einwirken können. Die Abgabe des Wirkstoffs kann dabei in unterschiedlicher Weise erfolgen. Ist der Wirkstoff z. B. ausreichend flüchtig und an das Trägermaterial nur wenig gebunden, so kann er durch direkte Diffusionsvorgänge freigesetzt werden. Ist der Wirkstoff dagegen schwer flüchtig und ist das Trägermaterial ausreichend hydrophil, so kann z. B. einwirkende Feuchtigkeit das Trägermaterial benetzen, in dieses eindringen und die aktive Substanz freisetzen.

Schliesslich ist es auch möglich, den Wirkstoff in Trägermaterialien einzubetten, welche ohne und/oder durch äussere Einwirkungen langsam zerfallen und so die wirksame Substanz langsam freigeben. Selbstverständlich sind auch Kombinationen dieser hier genannten Vorgänge der Wirkstoff-Freisetzung möglich.

In der DE-OS 2 238 912 wird über durch Wasser abbaubare Polymermassen berichtet, die in ihren polymeren Kettenmolekülen harnstoffartige Strukturen besitzen und in flüssiger oder fester Form vorliegen können. Dabei können die flüssigen Polymermassen durch Wärmebehandlung in harte, spröde Feststoffe übergeführt werden. Diese Veränderungen sind auf Molekülvergrösserungen bzw. auf Vernetzungsreaktionen zurückzuführen. Die biologisch wirksame Verbindung kann entweder in das Polymer selbst eingebaut oder von dem Polymer eingekapselt werden. Wegen der dazu erforderlichen thermischen Behandlung bei erhöhten Temperaturen bleibt das Verfahren ausschliesslich auf solche Wirkstoffe beschränkt, die unter den genannten Bedingungen keine irreversiblen Reaktionen mit den Harnstoffen oder 15 möglichen Zusatzstoffen eingehen.

In der GB-PS 903 159 wird die Herstellung von Pellets oder kleineren Granulaten aus einem natürlichen oder synthetischen Wachs, Zusatzstoffen und einem flüchtigen Insektizid (DDVP) beschrieben. Das Insektizid wird nach der 20 Applikation langsam frei und gelangt gasförmig in die Umgebung der Schadinsekten.

In der NL-PS 6 909 123 werden Formulierungen unter Verwendung von Polyäthylenwachs mit einem Mol-Gewicht von ca. 2000, einer Dichte von ca. 0,5 kg/l und einem 25 Schmelzpunkt von ca. 100–105 °C beschrieben. Dem geschmolzenen Wachs wird im Autoklav bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes ein Insektizid zugesetzt und daraus nach dem Erstarren eine das Insektizid wieder langsam abgebende Formulierung erhalten.

Die DE-OS 2 452 217 beschreibt das Einarbeiten von 30 Organophosphorinsektiziden in Matrices auf Basis Terpen-Phenol-Harz. Die Harze mit einem Erweichungspunkt von mindestens 100 °C werden erhalten durch Umsetzung verschiedener Terpene, die Dipenten,  $\beta$ -Pinen, Limonen und 35 verschiedenen Terpentinfraktionen mit Phenolen in Gegenwart eines Kondensationskatalysators. Das eingearbeitete Insektizid wird so vor schädigenden äusseren Einflüssen, wie z. B. Feuchtigkeit, geschützt und je nach Grösse der aktiven Oberfläche und anderer Bedingungen langsam an die Umge- 40 bung abgegeben.

Über die Verwendung von Polyvinylchlorid, Polyamid, Polyurethan u. a. Kunststoffen in pestiziden Formulierungen vergl. N. Cardarelli, *Controlled Release Pesticides Formulations*, CRC Press Inc., 1976, S. 139 u. ff.

G. B. Aquino u. M. D. Pathak, *J. Econ. Entom.* 69, 5, S. 686 (1976) beschreiben Versuche mit Insektiziden im Reisanbau. Dabei werden Insektizide in Gelatine kapseln sowie als einfache Granulate in die Wurzelbereiche von Reispflanzen appliziert, um eine Verzögerung der Wirkstoffabgabe an 50 die Pflanzen zu erreichen. Im Reisanbau spielt diese Methode eine ganz besondere Rolle, da die Reispflanzen während der Wachstumsperiode laufend mit Insektiziden versorgt werden müssen, was in herkömmlicher Weise durch wiederholtes Spritzen in etwa 14tägigen Abständen erfolgt. 55

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von biologisch wirksamen Pellets oder Granulaten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zu einer Mischung aus mindestens einem Trägerstoff und mindestens 60 einem biologisch wirksamen Material Di- oder Polyisocyanate oder deren Präpolymere und H-aktive Verbindungen aus der Gruppe Wasser und/oder organische Di- oder Poly-(hydroxy und/oder amino-) Verbindungen oder deren polykondensationsfähigen Mischungen zumischt, diese Mischung granuliert oder pelletiert und die erhaltenen Granulate oder Pellets bei Temperaturen von 10° bis 60 °C, vorzugsweise bei 20° bis 50 °C, insbesondere bei Raumtempera- 65 tur, aushärten lässt.

Als Trägerstoffe sind an sich alle für die Herstellung von Granulaten üblichen und geeigneten Materialien verwendbar, wie z. B. vorgefertigte und zerkleinerte feste, vollsynthetische oder teilsynthetische organische Hochpolymere, Trägerstoffe mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sowie anorganische Trägerstoffe. Zur Erhaltung der Bodenqualität sind Trägerstoffe mineralischen oder pflanzlichen Ursprungs bevorzugt, insbesondere solche, die bodeneigen sind oder leicht verrotten.

Als mineralische bzw. anorganische Trägerstoffe sind beispielsweise alle Arten von Kieselsäure, Diatomeenerde, Kieselgur, Silikaten und silikathaltigen Stoffen wie Ton, Glimmer, Bimsstein, ferner Kalk, Magnesiumcarbonate, Clays, schwerlösliche Phosphate wie Thomasmehl oder alle Arten von Kohle verwendbar.

Als vollsynthetische oder teilsynthetische organische Hochpolymere können beispielsweise Harnstoffharze, wie Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Cellulosederivate, wie z. B. Celluloseäther, Polyvinylalkohole oder modifizierte Polyvinylalkohole, wie z. B. teilverseifte Polyvinylacetate oder -propionate verwendet werden.

Als Träger pflanzlichen Ursprungs eignen sich vor allem pflanzliche Materialien wie Sägemehl, zerkleinertes Getreidestroh, insbesondere Mais- und Reisstroh, Torf, Maisspindelgries.

Die Verwendung von mineralischen Trägern oder Trägern pflanzlichen Ursprungs bietet den Vorteil, dass diese Trägerstoffe nach Gebrauch zerfallen bzw. verrotten und so die Umwelt nicht zusätzlich belasten, während z. B. manche thermoplastische bzw. duroplastische Kunststoffe als biologisch nicht abbaubare Fremdstoffe in der Erde zurückbleiben. Diese Tatsache ist besonders dann von Bedeutung, wenn z. B. aus technischen Gründen das Mengenverhältnis Trägermaterial: Wirkstoff sehr gross sein muss.

Als biologisch wirksames Material lassen sich bodenwirksame Verbindungen, wie z. B. systemische Insektizide, Herbizide, Fungizide, Nematizide oder Algizide ebenso wie Wachstumsregulatoren oder Düngemittel sowie Mischungen der genannten biologisch wirksamen Substanzen einsetzen. Sie können als solche oder gelöst, z. B. in organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von Emulgatoren, Netzmitteln, hydrophobierenden Substanzen oder anderen aus der Formulierungstechnik bekannten Ingredienzien verwendet werden. Biocide und Wachstumsregulatoren, die oberhalb 0 °C nicht flüssig und in Wasser schlecht löslich sind, werden bevorzugt in organischer Lösung verwendet. Sie werden bevorzugt – in Analogie zur Spritzpulvertchnik – in bereits adsorbierter Form, insbesondere an hochaktivem Adsorptionsmaterial in die Mischungen gegeben.

Als Di- oder Polyisocyanate, die sich mit den H-aktiven Verbindungen zu einem die Pellets oder Granulate verfestigenden Bindemittel polyaddieren, eignen sich beispielsweise aliphatische, aromatische, heterocyclische, cycloaliphatische und araliphatische Di- oder Polyisocyanate, wie z. B. Äthylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, chlorierte Arylpolyisocyanate, Phenylendiisocyanate, Diphenylendiisocyanate, Xylylen-1,4-diisocyanat, Toluol-2,4,6-triisocyanat, Xylylen-1,4-diisothiocyanat, Cyclohexylen-1,2- und -1,4-diisocyanat, 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat, Polymethylenpolyphenylisocyanat technisch (PAPI<sup>(R)</sup>).

Besonders geeignet sind die NCO-Präpolymeren aus den obengenannten Isocyanaten mit z. B. Di- oder Polyolen vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 10 000. Für die Herstellung solcher Präpolymeren eignen sich beispielsweise Di- oder Polyole mit 3–6 Hydroxylgruppen pro Molekül oder

entsprechende hydroxylgruppenhaltige Polyester, Polyäther, Polyesteramide, Polycarbonate und/oder Polyacetale.

NCO-Präpolymere sind Umsetzungsprodukte von Di- oder Polyisocyanate mit Di- oder Polyolen oder anderen, mehrere OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen. Dabei werden die Di- oder Polyisocyanate mit einem stöchiometrischen Überschuss eingesetzt, so dass die entstehenden Reaktionsprodukte noch ausreichend freie NCO-Gruppen (= Isocyanatgruppen) enthalten, die wie Polyisocyanate reagieren können.

Die Herstellung der Isocyanat-Präpolymeren ist z. B. beschrieben in R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff-Handbuch, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag, München 1966, S. 45 u. ff.

Als Polykondensationskomponente für die genannten Isocyanate bzw. ihre Präpolymeren ist in erster Linie als H-aktive Verbindung Wasser zu nennen, insbesondere das in den Trägerstoffen enthaltene Wasser bzw. Feuchtigkeit. Als weitere Komponenten seien z. B. genannt: mehrwertige Alkohole, mehrwertige Amine oder auch Alkanolamine. Als Gegenstück zu den NCO-Präpolymeren sind auch hochmolekulare Polyole oder Polyamine zu nennen, wie (Poly-)Hydroxy-polyäther, -polyester, -polyamide.

Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-Isomere, Hexandiol, Octandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Butantriol, Trimethylolpropan, Hexantriol, Pentaerythrit, Mannit, Sorbit, Polyäthylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole.

Beispiele für verwendbare Hydroxypolyester ergeben sich aus der Umsetzung von Polycarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen. Als Polycarbonsäuren zur Herstellung derartiger Hydroxypolyester eignen sich u. a. z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Hexahydrophthalsäureanhydrid. Als mehrwertige Alkohole für die Umsetzung mit den hier genannten Polycarbonsäuren können z. B. die oben beispielhaft aufgeführten mehrwertigen Alkohole dienen.

Beispiele für Polyesteramide ergeben sich unter anderem aus der Umsetzung obengenannter mehrwertiger, gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren und deren Anhydride mit mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen und Polyaminen.

Beispiele für Polycarbonate ergeben sich z. B. aus der Umsetzung von einfachen Diolen mit Diarylcarbonaten oder Phosgen.

Beispiele für Polyacetale ergeben sich z. B. aus der bekannten Umsetzung von Diolen oder Polyolen mit z. B. Formaldehyd.

Als Beispiele für Amine als Polyadditionskomponenten seien ausserdem u. a. auch die folgenden Di- und Polyamine genannt: Äthylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Diäthylendiamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Piperazin, Methylpiperazin, Diäthanolamin, Diisopropanolamin, Triäthanolamin.

Die genannten Isocyanate und H-aktiven Verbindungen reagieren je nach Wahl der Komponenten zu Polyurethanen, Polyharnstoffen oder Polyurethanharnstoffen und bilden damit in situ das Bindemittel, das die einzelnen Partikel des Trägermaterials und die Wirkstoffe verbindet bzw. zusammenhält und/oder einschliesst. Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch Zusatz geringer Mengen basischer Amine, Alkylzinnverbindungen, Alkalihydroxiden, Phenolaten und/oder Alkoholaten als Katalysatoren in an sich bekannter Weise gesteigert werden. Die Mengenverhält-

nisse der Polymerisationskomponenten werden in an sich bekannter Weise gewählt, vorzugsweise so, dass auf eine Isocyanat-Gruppe etwa eine OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe kommt.

Die genannten Bestandteile der Mischungen werden gut vermischt, ggf. vorteilhaft unter Mitverwendung bis zu gleichen Gew.-Teilen organischer Lösungsmittel, bezogen auf die Isocyanatkomponente, und auf den bekannten, zur Granulierung, Pelletierung oder Kompaktierung vorgesehenen Vorrichtungen bzw. Maschinen weiter verarbeitet.

Danach lagert man die erhaltenen Granulate oder Pellets eine gewisse Zeit, beispielsweise einige Stunden bis einige Tage, vorzugsweise bei Raumtemperatur oder, falls schnellere Aushärtung erwünscht, bei höheren Temperaturen bis zu 60 °C. Das Ende der Aushärtung ist leicht durch Überprüfung der Festigkeitskonstanten zu ermitteln. Die Aushärtung dauert im allgemeinen 1–5 Tage.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Granulate oder Pellets kann in weiten Grenzen variieren. Der Gehalt an Biociden und Wachstumsregulatoren beträgt im allgemeinen 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Produkt, zuzüglich gegebenenfalls z. B. 1 bis 10 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels einschliesslich erforderlicher Emulgatoren. Bei hoch wirksamen Verbindungen kann sich der Anteil auf z. B. 0,5 bis 2 Gew.-% Wirkstoff verringern. Der Anteil an festem Düngemittel, wie z. B. organischen Düngemitteln, Harnstoff oder Mineräldüngern kann beispielsweise bis zu 50 Gew.-% betragen und den Trägerstoff teilweise ersetzen.

Der Bindemittelgemisch-Anteil, bestehend aus Di- oder Polyisocyanat bzw. Isocyanat-Präpolymeren sowie H-aktiven Verbindungen, beträgt in der Regel 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 12 Gew.-%. Er wird ggf. gelöst oder suspendiert in der Regel in bis zu gleichen Gew.-Teilen eines organischen Lösungsmittels eingesetzt. Als organische Lösungsmittel kommen z. B. solche inerten Lösungsmittel in Frage, wie sie in der Isocyanatchemie üblicherweise Verwendung finden. Auf den (die) Trägerstoff(e) entfallen in den Formulierungen im allgemeinen etwa zwischen 30 und 70 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren lassen sich sowohl hydrophobe als auch hydrophile Substanzen in Granulate oder Pellets gewünschter Grösse so einbringen, dass sie erst nach längerer Zeit in den Boden auswandern und an die Wurzeln der Pflanzen gelangen. Pflanzenschutzmittel, die in Wasser nur begrenzte Stabilität besitzen, können noch zusätzlich zunächst in Mikrokapseln eingeschlossen werden und dann zu Pellets oder Granulaten verarbeitet werden. Als Wandmaterialien für solche Mikrokapseln sind vorzugsweise solche Produkte zu empfehlen, die einen langsamen Austritt des Wirkstoffs gestatten oder die durch Wasser bzw. Bodenfeuchtigkeit langsam aufgelöst werden und so den Wirkstoff freigeben.

Durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung ergeben sich u. a. folgende Vorteile:

1. Es können mehrere Wirkstoffe in einem Arbeitsgang gleichzeitig ausgebracht werden.
2. Die nach dem geschilderten Verfahren hergestellten Pellets oder Granulate zeigen Depotwirkung, so dass sich eine mehrfach wiederholte Behandlung nach herkömmlichen Methoden während der Saison erübrigt.
3. Die Pflanze wird während einer bestimmten Zeitspanne kontinuierlich mit dem nötigen Wirkstoff versorgt.
4. Die Wirkstoffe werden praktisch vollständig genutzt. Eine mögliche zusätzliche Belastung der Umwelt durch Wirkstoffüberschüsse wird vermieden.
5. Durch Verwendung der oben angegebenen natürlichen mineralischen und/oder pflanzlichen Trägerstoffe werden

dem Boden nur ganz geringe Mengen Fremdstoffe zugeführt, die praktisch vernachlässigt werden können.

6. Durch Verwendung der oben angegebenen Bindemittel entstehen aus den feinkörnigen und weichen mineralischen oder pflanzlichen Trägerstoffen und den Wirkstoffen nicht-staubende, abriebfeste Pellets mit hoher mechanischer Festigkeit, die sich z. B. bei Transport, Lagerung und Ausbringung nicht entmischen.

7. Durch Einbeziehung der naturgemäss in den Formulierungskomponenten enthaltenen Feuchtigkeit in den Härtungs-(Polykondensations-) Vorgang können völlig trockene Granulate und Pellets hergestellt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken, da weitgehende Variationen mit den erfindungsgemäss zu verwendenden Substanzen und Bestandteilen sowie deren Mengenverhältnissen möglich sind. Ausschlaggebend für die Auswahl der einzelnen Substanzen sind die gewünschten Eigenschaften der daraus herzustellenden Granulate oder Pellets.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1

21 g Sägemehl mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 15% werden mit 20 g Kaolin und 70 g Harnstoff (als Düngemittel) gemischt und unter Inertgas auf einer Stiftmühle (Typ Condux C ST 150) zu einer Teilchengrösse mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 500 µm gemahlen. Danach werden einer Mischung aus 2 g 2-sec.-Butylphenyl-N-methylcarbammat und 6 g eines Gemisches gesättigter Kohlenwasserstoffe vom Siedebereich 155° bis 380 °C (Essobayol 90) 0,5 g des Emulgators Rizinusöloxäthylat mit 40 AeO-Einheiten und 9,5 g Kieselgur 12/0 zugesetzt, gemischt und nach Zugabe von 10 g eines Toluylendiisocyanat-Präpolymeren (hergestellt aus Toluylendiisocyanat, Trimethylolpropan, Butandiol und Polypropylenglykol im Molverhältnis 8:3:1:1) in 12 g Xylol/Äthylglykolacetat (1:3) erneut gemischt.

Aus dieser Mischung werden auf einer Rundlauf-Tablettenpresse mit einer Druckleistung von 5000 kg pro Stempel Tabletten mit einem Gewicht von ca. 2 g bei einem Durchmesser von 20 mm hergestellt. Die maximale Druckfestigkeit der Tabletten wurde nach 2–3 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur erreicht und betrug > 15 kp/cm<sup>2</sup>. Lagert man die Tabletten in entsprechender Weise bei etwa 50 °C, so kann die gleiche Druckfestigkeit bereits nach 10–15 Stunden erreicht werden.

##### Beispiel 2

Aus den folgenden Bestandteilen: 30 g trockenes Sägemehl, 10 g Kaolin, 65 g N-P-K-Mineräldünger 12-12-18, 5 g Äthylenglykol, 2 g Triazophos, 5 g des Kohlenwasserstoffgemisches aus Beispiel (1), 1 g des Emulgators Rizinusöloxäthylat mit 40 AeO-Einheiten, 10 g Kieselgur, 11 g Polymethylphenylisocyanat technisch (PAPI<sup>(R)</sup>) in 12 g Xylol/Äthylglykolacetat (1:3) werden analog dem Verfahren nach Beispiel (1) Pellets mit einem Gewicht von ca. 2 g und einem Durchmesser von 10 mm hergestellt. Die maximale Druckfestigkeit der Pellets nach 2 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur beträgt > 15 kp/cm<sup>2</sup>. Werden die Pellets in entsprechender Weise bei etwa 50 °C gelagert, so kann die gleiche Druckfestigkeit bereits nach 10–12 Stunden erreicht werden.

##### Beispiel 3

Aus den folgenden Bestandteilen: 25 g Maisspindelgries, 40 g getrocknete Tonerde, 1 g 2-sec.-Butylphenyl-N-methylcarbammat, 5 g des Kohlenwasserstoffgemisches aus Beispiel (1), 1 g idodecylbenzolsulfonsaures Calcium, 10 g Diato-

meenerde, 10 g eines Präpolymeren aus Toluylendiisocyanat und Hexantriol und 8 g Methylnaphthalin werden analog dem Verfahren aus Beispiel (1) in einer Exzenterpresse mit einer Druckleistung von 5000 kg pro Stempel Pellets mit einem Durchmesser von 10 mm und einem Gewicht von 1 g hergestellt. Die maximale Druckfestigkeit der Pellets nach 1- bis 2tägiger Lagerung bei Raumtemperatur betrug  $> 15 \text{ kg/cm}^2$ .

#### Beispiel 4

Aus den folgenden Bestandteilen: 40 g Sägemehl mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 20%, 10 g Kaolin, 10 g Harnstoff (als Düngemittel), 1 g Triazophos als Mikrokapseln in 1,5 g Carboxymethylcellulose als Wandmaterial, 8 g des Kohlenwasserstoffgemisches aus Beispiel (1), 1 g i-dodecylbenzolsulfonsaures Calcium, 10 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat in 15 g Xylol/Äthylglykolacetat (1:3) werden nach dem in Beispiel 3 angegebenen Verfahren in einer Exzenterpresse Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm und einem Gewicht von 2 g hergestellt. Die maximale Druckfestigkeit der Tabletten nach ca. 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur betrug  $> 15 \text{ kg/cm}^2$ .

#### Beispiel 5

Aus den folgenden Bestandteilen: 15 g Maisspindelgries, 45 g Kaolin, 1 g Pyrazophos, 4 g Xylol techn., 1 g des Emulgators Rizinusöloxäthylat mit 36 AeO-Einheiten, 10 g Diatomeenerde sowie 10 g des in Beispiel (1) genannten Präpolymeren in 10 g Xylol/Äthylglykolacetat (1:3), die man analog dem Verfahren nach Beispiel (1) vermischt, werden auf einer Exzenterpresse mit einer Druckleistung von 5000 kg pro Stempel Pellets mit einem Durchmesser von 20 mm und einem Gewicht von ca. 2 g hergestellt. Die maximale Druckfestigkeit der Pellets nach ca. 2 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur betrug  $> 15 \text{ kg/cm}^2$ .

#### Beispiel 6

Aus den folgenden Bestandteilen: 30 g trockenes Sägemehl, 15 g Bimsstein, 40 g N-P-K-Mineraldünger 12-12-18, 4 g Hexamethyldiamin, 2 g 2-sec.-Butylphenyl-N-methylcarbammat, 6 g Xylol techn., 0,5 g i-dodecylbenzolsulfonsaures Calcium und 10 g Diatomeenerde sowie 10 g des in Beispiel (1) genannten Präpolymeren in 12 g Xylol/Äthylglykolacetat (1:3) werden analog dem Verfahren aus Beispiel (1) auf einer Rundlauf-Tablettenpresse mit einer Druckleistung von 5000 kg pro Stempel Tabletten mit einem Gewicht von 2 g und einem Durchmesser von 20 mm hergestellt. Die maximale Druckfestigkeit der Tabletten wurde nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur erreicht und betrug  $> 15 \text{ kg/cm}^2$ .

### Biologische Beispiele

#### Beispiel I

##### Gewächshausversuche

Zum Nachweis der biologischen Wirksamkeit wurden die Versuche 1 und 2 im Gewächshaus durchgeführt.

#### Versuch 1

6 Wochen alte Reispflanzen wurden zusammen mit je 1 Pellet, hergestellt nach Beispiel 1, entsprechend 25 mg 2-sec.-Butylphenyl-N-methylcarbammat als Wirkstoff, in Versuchsfässer gepflanzt. Der Besatz mit je 20 Reiszikaden (*Nilaparvata lugens*) erfolgte nach 3, 7, 10, 14, 17, 21, 24, 28, 31, 35, 38, 42 und 45 Tagen nach dem Verpflanzen. Kontrollen wurden jeweils 1 Tag nach dem Besetzen durchgeführt. Versuchspflanzen und Versuchstiere wurden während der Versuchsdauer bei einer Raumtemperatur von  $+25^\circ\text{C}$  und einer

relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60% gehalten. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Besatz nach Tagen	Kontrolle nach Tagen	% Mortalität*
3	4	8
7	8	33
10	11	67
14	15	53
17	18	63
21	22	67
24	25	70
28	29	75
31	32	77
35	36	80
38	39	68
42	43	73
45	46	75

\* Durchschnitt aus 3 Wiederholungen

#### Versuch 2

In weiteren Tests wurden Pellets, hergestellt nach Beispiel 2, mit 25 mg Triazophos-Wirkstoff/Pellet unter den oben angegebenen Bedingungen des Versuchs 1 geprüft. Das Ergebnis ist in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Besatz nach Tagen	Kontrolle nach Tagen	% Mortalität*
3	4	27
7	8	48
10	11	60
14	15	97
17	18	68
21	22	85
24	25	88
28	29	98
31	32	95
35	36	72
38	39	68
42	43	87
45	46	70

\* Durchschnitt aus 3 Wiederholungen

#### Beispiel II

##### Freilandversuche

Auf der Basis der im Gewächshaus erarbeiteten Versuchsergebnisse gemäss Beispiel I wurden die Freilandversuche 3 und 4 gegen Reiszikaden (*Nilaparvata lugens*) durchgeführt. Die Pellets wurden als einmalige Gabe drei Tage nach dem Verpflanzen (3 DAT) der jungen Reispflanzen ca. 5 cm tief in die Wurzelzone der Pflanzen eingebracht. Die Aufwandmenge/ha betrug 2,0 kg Wirkstoff bei 160 000 Pflanzstellen («hills») pro ha. Dies entspricht bei sonst gleichen Verhältnissen in den nachstehend aufgeführten Versuchen 3 und 4 einer Wirkstoffmenge von je 12,5 mg pro Pellet, hergestellt gemäss Beispiel 1 und 2.

Als Vergleichsmittel wurde bei den Versuchen 3 und 4 ein 4%iges handelsübliches BPMC-Granulat (Hopcin 4 G), Wirkstoff = 2-sec.-Butylphenyl-N-methylcarbammat, einge-

setzt. Die erste Applikation wurde ortsüblich 12 Tage nach dem Verpflanzen (12 DAT) mit 1,0 kg Wirkstoff/ha durchgeführt. Drei weitere Applikationen folgten in Intervallen von je 15 Tagen, so dass insgesamt eine Wirkstoffmenge von 4,0 kg/ha ausgebracht wurde.

Kontrollen wurden durchgeführt nach 15, 19, 27, 30, 45, 71, 75, 79 und 86 DAT (Tage nach dem Verpflanzen). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 (Versuch 3) und in der Tabelle 4 (Versuch 4) zusammengefasst.

5

Tabelle 3

Versuch 3	kg Wirkstoff/ha	% Mortalität (WG Abbott) <sup>1</sup>									mittlere Mortalität %
		DAT 15	DAT 19	DAT 27	DAT 30	DAT 45	DAT 71	DAT 75	DAT 79	DAT 86	
Vergleichsmittel (BPMC-Granulat)	4 × 1,0	95	24	0	36	92	47	75	0	58	47
Versuchsformulierung gemäss Beispiel 1	2,0	68	91	77	59	89	87	67	50	46	70

<sup>1</sup> % Mortalität Nilaparvata lugens-Larven

Tabelle 4

Versuch 4	kg Wirkstoff/ha	% Mortalität (WG Abbott) <sup>2</sup>									mittlere Mortalität %
		DAT 15	DAT 19	DAT 27	DAT 30	DAT 45	DAT 71	DAT 75	DAT 79	DAT 86	
Vergleichsmittel (BPMC-Granulat)	4 × 1,0	16	0	17	0	53	20	100	100	–	38
Versuchsformulierung gemäss Beispiel 2	2,0	54	0	23	28	27	60	100	80	–	47

<sup>2</sup> % Mortalität Nilaparvata lugens-Imagines