

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. April 2010 (29.04.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/046379 A2**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/063780
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
21. Oktober 2009 (21.10.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
08167227.1 22. Oktober 2008 (22.10.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** ISHAQUE, Michael [DE/DE]; Mollstraße 30, 68165 Mannheim (DE). KRIHA, Olaf [DE/DE]; Eschenbachstraße 40, 67063 Ludwigshafen (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). LONGO, Daniela [DE/DE]; Fährstraße 2, 53757 Sankt Augustin (DE).
- (74) **Anwalt:** JACOBI, Markus; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann LLP, Patentanwälte, Eastsite One, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING XPS MOULDED PIECES PROVIDED WITH INSECTICIDE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON INSEKTIZID AUSGERÜSTETEN XPS-FORMTEILEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing extruded polystyrene foam (XPS) moulded pieces provided with insecticide, comprising the following steps: (a) heating polystyrene (PS) to form a polymer melt, (b) introducing a blowing agent into the polymer melt to give a foamable melt and (c) foaming the foamable melt to give an XPS moulded piece, wherein in at least one of the steps (a) and/or (b), at least one insecticide from the group of phenylpyrazoles, chlorfenapyr and hydramethylnon is introduced into the melt.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung insektizid ausgerüsteter extrudierter Polystyrol-Schaumstoff (XPS)-Formteile, umfassend die Schritte (a) Erhitzen von Polystyrol (PS) zur Ausbildung einer Polymerschmelze, (b) Einbringen eines Treibmittels in die Polymerschmelze zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze und (c) Aufschäumen der schäumbaren Schmelze zu einem XPS-Formteil, wobei in mindestens einem der Schritte (a) und/oder (b) mindestens ein Insektizid aus der Gruppe der Phenylpyrazole, Chlorfenapyr und Hydramethylnon in die Polymerschmelze eingebracht wird.



WO 2010/046379 A2

## 1

## Verfahren zur Herstellung von insektizid ausgerüsteten XPS-Formteilen

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von insektizid ausgerüsteten Schaumstoffformteilen aus extrudiertem Polystyrol-Schaumstoff (XPS-Formteilen), nach dem Verfahren erhältliche insektizid XPS-Formteile und deren Verwendung im Bauwesen.
- 10 Polymerschäume und Schaumstoffformteile werden z.B. in der Bauindustrie als Isolationsmaterial unter- und oberirdisch verwendet. Insekten, insbesondere Termiten können solche Schäume durch Fraß substanziell schädigen, sodass die Isolationswirkung sowie die mechanische Stabilität der Formkörper eingeschränkt werden und ein weiteres Vordringen der Schädlinge ermöglicht wird. Vielfach schreiben auch gesetzliche
- 15 Vorschriften einen insektiziden Schutz von Formteilen vor, da solche Isolationsmaterialien einen bevorzugten Lebensraum für Termiten bieten.

- Die JP-2000-001564 beschreibt den Einsatz von ( $\pm$ )-5-Amino-1-(2,6-dichlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyl)-4-trifluormethylsulfinylpyrazol (*Common Name*: Fipronil) zum Schutz von
- 20 Polymerschäumen. Fipronil wird dazu in Konzentrationen von 0,001-1 Gew.-% eingesetzt. Als Polymermatrix werden Polystyrol, Polyethylen und Polypropylen beschrieben. Die Einarbeitung des Fipronils erfolgt durch Auftragen auf die Oberfläche der vorgeschäumten Schaumstoffpartikel oder durch Auftragen auf das Treibmittel enthaltende Granulat. In JP 2001-259271 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem treibmittelhaltiges
- 25 EPS Granulat oder vorgeschäumtes EPS-Granulat mit Fipronil und einem Binder beschichtet wird.

- In der WO 00/44224 ist die Herstellung von insektizid ausgerüsteten Schaumstoffplatten durch Extrudieren oder Pressen einer expandierbaren Polymerzusammensetzung,
- 30 die ein darin dispergiertes Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide enthält, offenbart. Das beschriebene Verfahren betrifft die Herstellung von XPS (extrudierter Polystyrol-Schaumstoff). Die eingesetzten Wirkstoffe sind von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen strukturell deutlich verschieden. Die insektizide Aktivität der dort beschriebenen Schaumstoffe gegenüber Insekten ist zudem nicht zufrieden stellend.

- 35 Aufgabe der Erfindung ist es, den vorgenannten Nachteilen abzuhelpen und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von XPS-Formteilen mit nachhaltiger und verbesserter insektizider Wirksamkeit zur Verfügung zu stellen.

## 2

Es wurde gefunden, dass sich erfindungsgemäße insektizide Wirkstoffe ohne Zersetzung homogen in eine Polymerschmelze einarbeiten lassen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung insektizid ausgerüsteter extrudierter Polystyrol-Schaumstoff (XPS)-Formteile, umfassend die Schritte

- (a) Erhitzen von Polystyrol (PS) zur Ausbildung einer Polymerschmelze,
- (b) Einbringen eines Treibmittels in die Polymerschmelze zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze und
- (c) Aufschäumen der schäumbaren Schmelze zu einem XPS-Formteil,

wobei in mindestens einem der Schritte (a) und/oder (b) mindestens ein Insektizid aus der Gruppe der Phenylpyrazole, Chlorfenapyr und Hydramethylnon in die Polymerschmelze eingebracht wird.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind XPS-Formteile, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowie deren Verwendung als Konstruktionsmaterial, insbesondere als Isolationsmaterial, im Bauwesen.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten XPS-Formteilen ist das Insektizid besonders fest und gleichmäßig in die Polymermatrix eingebunden. Dadurch werden Wirkstoffverlust und Exposition mit dem Insektizid während der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung der XPS-Formteile vermindert. Darüber hinaus ist durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Reduktion der notwendigen Insektizidmenge möglich.

Zudem weisen die erfindungsgemäßen insektizid ausgerüsteten XPS-Formteile keine Nachteile in den mechanischen und Isolationseigenschaften im Vergleich zu einem Standardprodukt (ohne Insektizid) auf.

Im Sinne der Erfindung wird Polystyrol (PS) als Sammelbegriff für Homo- und Copolymere aus Styrol, anderen vinylaromatischen Monomeren und gewünschtenfalls weiteren Comonomeren verwendet. Unter PS sind beispielsweise Standard-Polystyrol (General Purpose Polystyrene, GPPS, üblicherweise glasklar), schlagzähes Polystyrol (High Impact Polystyrene, HIPS, enthaltend z.B. Polybutadien- oder Polyisoprenkautschuk), Styrol-Maleinsäure(anhydrid)-Polymerisate, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril-Polymerisate (SAN),  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Polymerisat (AMSAN), oder deren Mischungen, zu verstehen (Komponente K1). Bevorzugtes PS ist Standard-Polystyrol, d. h. ein Polystyrol mit einem molaren Styrolmo-

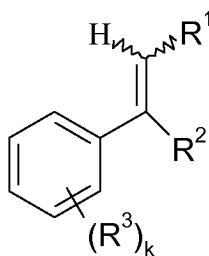
## 3

nomerenanteil von mindestens 95 %. Weiterhin bevorzugtes PS ist  $\alpha$ -Methylstyrol-Acrylnitril-Polymerisat (AMSAN).

Weiterhin umfasst PS auch Blends aus einem oder mehreren der vorgenannten Polymere (Komponente K1) mit einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren (Komponente K2) wie zum Beispiel Polyphenylenethern (PPE), Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonaten (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen (PEK) oder Polyethersulfiden (PES).

Die genannten Polymere der Komponente K1 sind erhältlich durch Polymerisation von einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol, und gewünschtenfalls weiterer Comonomere, wie Diene,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren, Ester (bevorzugt Alkylester) oder Amide dieser Carbonsäuren und Alkene. Geeignete Polymerisationsmethoden sind dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise wird als vinylaromatisches Monomer mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gewählt,



(I)

worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen;

$\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl steht; und

k für eine ganze Zahl von 0 bis 2 steht.

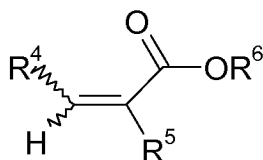
Bevorzugt sind  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils Wasserstoff, und mehr bevorzugt gilt  $k = 0$ . Styrol ist insbesondere bevorzugt; außerdem sind auch  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylsty-

## 4

rol, tert.-Butylstyrol, Vinylstyrol,  $\alpha$ -Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen besonders geeignet.

Als Diencomonomere kommen alle polymerisierbaren Diene in Betracht, insbesondere 1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperylen  
 5 oder Mischungen davon. Bevorzugt sind 1,3-Butadien (kurz: Butadien), Isopren oder deren Mischungen.

Als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure bzw. deren Derivate eignen sich bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



(II)

worin die Symbole folgende Bedeutungen haben:

R<sup>5</sup> wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Me-  
 20 thyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder Wasserstoff,
- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

R<sup>4</sup> wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Me-  
 30 thyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- ganz besonders bevorzugt ist Wasserstoff;

R<sup>6</sup> wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus

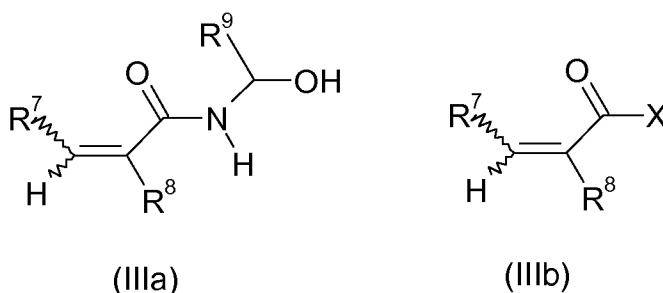
## 5

- Wasserstoff (womit Verbindung (II) die Carbonsäure selbst ist),
- oder unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl (womit Verbindung II ein Carbonsäureester ist), wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; sowie 2-Ethylhexyl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Weiterhin bevorzugt sind die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester der Acrylsäure, insbesondere die Butylester, vorzugsweise n-Butylacrylat, und die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester der Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat (MMA).

Als Carbonsäureamide eignen sich insbesondere die Amide der vorgenannten Verbindung (II), beispielsweise Acrylsäureamid und Methacrylsäureamid.

Als Monomere ebenfalls in Betracht kommen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) und (IIIb), wobei es sich bei den Verbindungen (IIIa) formal um OH-substituierte Carbonsäureamide handelt:



worin die Symbole folgendes bedeuten:

R<sup>8</sup> wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder Wasserstoff;
- ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

## 6

R<sup>7</sup> wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus

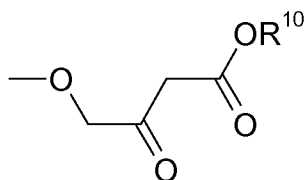
- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- ganz besonders bevorzugt ist Wasserstoff;

R<sup>9</sup> wird gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- ganz besonders bevorzugt ist Wasserstoff;

X wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Wasserstoff,
- Glycidyl
- Gruppen mit tertiären Aminogruppen, vorzugsweise NH(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wobei b eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist,
- enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise Acetoacetyl, der Formel



wobei

R<sup>10</sup> gewählt wird aus unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Ganz besonders bevorzugt ist R<sup>8</sup> in Formel (IIIa) bzw. (IIIb) gewählt aus Wasserstoff und Methyl und R<sup>7</sup> und R<sup>9</sup> sind jeweils Wasserstoff.

## 7

Insbesondere bevorzugt als Verbindung der Formel (Va) ist Methyolacrylamid.

Das PS kann auch unter Verwendung von Alkenen als Comonomere hergestellt werden. Als Alkene eignen sich insbesondere Ethylen (Ethen) und Propylen (Propen).

5

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Komponente K1 sind beispielsweise jeweils 1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Ureido(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylamidopropansulfonsäure (verzweigt oder unverzweigt) oder das Natriumsalz der Vinylsulfonsäure.

10

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polystyrole (PS) können nach dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch radikalische, anionische oder kationische Polymerisation, in Substanz, Lösung, Dispersion oder Emulsion hergestellt werden. Bevorzugt ist die radikalische Polymerisation.

15

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Polystyrole weisen im Allgemeinen gewichtsgemittelte Molekulargewichte von 100.000 bis 300.000 g/mol und eine Schmelzevolumenrate MVR (200°C/5kg) nach ISO 113 im Bereich von 1 bis 10 cm<sup>3</sup> auf. Geeignete Polystyrole sind beispielsweise PS 158 K, 168 N oder 148G der BASF SE.

20

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polystyrol erhitzt, um eine Polymerschmelze zu erhalten. Unter Ausbildung einer Polymerschmelze wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Plastifizierung des Polystyrols im weiteren Sinne verstanden, d.h. die Überführung des festen Polystyrols in einen verformbaren oder fließfähigen Zustand. Dazu ist es notwendig, das Polystyrol auf eine Temperatur oberhalb der Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur zu erhitzen. Geeignete Temperaturen betragen im Allgemeinen 50 bis 250 °C, bevorzugt 100 bis 220 °C, besonders bevorzugt 180 bis 220 °C. Wird ein Polystyrol mit einem molaren Styrolmonomeranteil von 95 % eingesetzt, so muss auf eine Temperatur von wenigstens 180 °C erhitzt werden, um eine Polymerschmelze zu erhalten.

25

30

Das Erhitzen des Polystyrols (Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens) kann mittels beliebiger Einrichtungen, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, wie mittels eines Extruders, Mischers (z.B. Knetter) erfolgen. Bevorzugt ist der Einsatz von Aufschmelzextrudern (Primärextrudern). Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei ein kontinuierliches Verfahren bevorzugt ist.

35

## 8

Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Einbringen eines Treibmittels in das in Schritt (a) geschmolzene Polystyrol zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze.

- 5 Das Treibmittel kann in das geschmolzene Polystyrol durch jede dem Fachmann bekannte Methode eingebracht werden. Geeignet sind beispielsweise Extruder oder Mischer (z.B. Knetter). In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Treibmittel mit dem geschmolzenen Polystyrol unter erhöhtem Druck gemischt. Der Druck muss dabei so hoch sein, dass im Wesentlichen ein Aufschäumen des geschmolzenen Polymer-
- 10 materials verhindert und eine homogene Verteilung des Treibmittels in dem geschmolzenen Polystyrol erreicht wird. Geeignete Drücke sind 50 bis 500 bar (absolut), bevorzugt 100 bis 200 bar (absolut), besonders bevorzugt 120-170 bar (absolut). Die Temperatur in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens muss so gewählt sein, dass das polymere Material im geschmolzenen Zustand vorliegt. Daher wird Schritt (b) des
- 15 erfindungsgemäßen Verfahrens im Allgemeinen bei Temperaturen von 100 bis 280 °C, bevorzugt 120 bis 260 °C, und besonders bevorzugt 180 bis 220 °C durchgeführt. Schritt (b) kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, bevorzugt wird Schritt (b) kontinuierlich durchgeführt.

- 20 Die Zugabe des Treibmittels kann im Aufschmelzextruder (Primärextruder) oder in einem nachgelagerten Schritt erfolgen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird die schäumbare Polymerschmelze in, dem Fachmann bekannten, XPS-Extrudern hergestellt, beispielsweise über einem Tandem-
- 25 Aufbau aus Aufschmelzextruder (Primärextruder) und Kühlextruder (Sekundärextruder). Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei das Polystyrol im Primärextruder aufgeschmolzen wird (Schritt (a)) und die Zugabe des Treibmittels (Schritt (b)) zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze ebenfalls im Primärextruder erfolgt.

- 30 Danach wird die mit Treibmittel versehene Schmelze im Sekundärextruder auf eine für das Schäumen geeignete Temperatur von 50-180°C, bevorzugt auf eine Temperatur von 80-130°C, gekühlt.

- 35 Geeignete Treibmittel umfassen anorganische, organische und chemisch reaktive Treibmittel. Geeignete anorganische Treibmittel umfassen Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Argon, Wasser, Luft und Helium. Ein bevorzugtes Treibmittel ist eine Mischung von Kohlenstoffdioxid und Wasser.

- Organische Treibmittel umfassen aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und per- oder partiell-halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Aliphatische Kohlenwasserstoffe umfassen Methan, Ethan, Propan, n-Butan, iso-Buten, n-Pentan, iso-Pentan, und Neopentan. Vollständig und
- 5 partiell halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe umfassen Fluorkohlenstoffverbindungen, Chlorkohlenstoffverbindungen und Chlorfluorkohlenstoffverbindungen. Beispiele für Fluorkohlenstoffverbindungen umfassen Methylfluorid, Perfluoromethan, Ethylfluorid, Difluormethan, 1,1-Difluorethan, 1,1,1-Trifluorethan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, Pentafluorethan, Difluormethan, Perfluorethan, 2,2-Difluorpropan, 1,1,1-Trifluorpropan,
- 10 Perfluorpropan, Difluorpropan, Difluorpropan, Perfluorbutan, Perfluorcyclopentan. Teilweise halogenierte Chlorkohlenstoffverbindungen und Chlorfluorkohlenstoffverbindungen, welche zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, umfassen Methylchlorid, Methylenchlorid, Ethylchlorid, 1,1,1-Trichlorethan, Chlordifluormethan, 1,1-Dichlor-1-fluorethan, 1-Chlor-1,1-difluorethan, 1,1-Dichlor-2,2,2-
- 15 trifluorethan und 1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethan. Vollständig halogenierte Chlorfluorkohlenwasserstoffverbindungen umfassen Trichlormonofluormethan, Dichlordifluormethan, Trichlortrifluorethan, 1,1,1-Trifluorethan, Pentafluorethan, Dichlortetrafluorethan, Chlorheptafluorpropan und Dichlorhexafluorpropan.
- 20 Chemisch reaktive Treibmittel umfassen Azodicarbonsäurediamid, Azodiisobutyronitril, Benzolsulfonhydrazid, 4,4-Oxibenzolsulfonylsemicarbazid, p-Toluolsulfonylsemicarbazid, Bariumazodicarboxylat, N,N'-Dimethyl-N,N'-Dinitrosothephthalamid und Trihydrazinotriazin.
- 25 Ein weiteres bevorzugtes Treibmittelgemisch umfasst 0 bis 100 Gew.-% Kohlendioxid, 0 bis 50 Gew.-% Wasser und 0 bis 75 Gew.-% eines Alkohols, beispielsweise Methanol oder Ethanol, eines Ketons oder Ethers.
- Aus Umweltschutzgründen ist es wünschenswert, anorganische Treibmittel zu verwenden, wenn es möglich ist. Zwei besonders geeignete anorganische Treibmittel sind
- 30 Kohlenstoffdioxid und Wasser.
- Die Menge des eingesetzten Treibmittels beträgt 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polystyrol.
- 35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird dem geschmolzenen polymeren Material wenigstens ein Nukleierungsmittel zugesetzt. Als Nukleierungsmittel können feinteilige, anorganische Feststoffe wie Talkum, Metalloxide, Silikate oder Polyethylenwachse in Mengen von im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%,
- 40 %, besonders bevorzugt 1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das polymere Material, einge-

## 10

setzt werden. Der mittlere Teilchendurchmesser des Nukleierungsmittels liegt in der Regel im Bereich von 0,01 bis 100 µm, bevorzugt 1 bis 60 µm. Ein besonders bevorzugtes Nukleierungsmittel ist Talkum, beispielsweise Talkum von der Firma Luzenac Pharma. Das Nukleierungsmittel kann nach dem Fachmann bekannten Methoden der Polymerschmelze zugegeben werden. Die Zugabe kann in Schritt (a) und/oder (b) erfolgen.

Gewünschtenfalls können in Schritt (a) und/oder (b) weitere Additive wie Keimbildner, Weichmacher, Flammschutzmittel, IR-Absorber wie Ruß oder Graphit, Aluminiumpulver und Titandioxid, lösliche und unlösliche Farbstoffe sowie Pigmente, zugegeben werden. Bevorzugte Additive sind Graphit und Ruß.

Besonders bevorzugt wird Graphit in Mengen von im Allgemeinen 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt in Mengen von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das polymere Material zugegeben. Geeignete Teilchengrößen für das eingesetzte Graphit liegen im Bereich von 1 bis 50 µm, bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 µm.

In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße XPS-Formteil eingefärbt werden, um eine leichte Unterscheidung zu nicht insektizid ausgerüsteten XPS-Formteilen zu ermöglichen und somit die Produktsicherheit zu erhöhen.

Aufgrund der Brandschutzbestimmungen in der Bauindustrie und anderen Industrien werden in Schritt (a) und/oder (b) ein oder mehrere Flammschutzmittel zugegeben. Geeignete Flammschutzmittel sind beispielsweise Tetrabrombisphenol-A-diallylether, Blähgraphit, roter Phosphor, Triphenylphosphat und 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid. Ein weiteres geeignetes Flammschutzmittel ist beispielsweise Hexabromcyclododecan (HBCD), insbesondere die technischen Produkte, welche im Wesentlichen das α-, β- und γ-Isomer und vorzugsweise einen Zusatz von Dicumylperoxid als Synergisten enthalten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in die eingesetzte Polymerschmelze mindestens ein Insektizid aus der Gruppe der Phenylpyrazole, insbesondere Fipronil (IV), Acetoprole, Ethiprole (V) und die Verbindung der Formel (VI), Chlorfenapyr (VII) und Hydramethylnon (VIII) eingemischt. Die Einmischung kann in den Schritten a) und/oder b) erfolgen.

Die Zugabe des mindestens einen Insektizids ist dabei unkritisch, so kann das mindestens eine Insektizid als Reinstoff, als Formulierung oder in Form eines Masterbatches erfolgen. Es ist auch möglich in Schritt a) ein PS einzusetzen, das bereits mindestens ein Insektizid enthält.

## 11

Unter Reinstoff werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Substanzen verstanden, die einen Wirkstoffgehalt von mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinstoffe, aufweisen.

5

Unter Formulierungen sind alle bekannten, dem Fachmann geläufigen Insektizidformulierungen zu verstehen. Der Einsatz handelsüblicher Formulierungen ist ebenfalls möglich. Bevorzugt ist der Einsatz wässriger Formulierungen.

- 10 Unter Masterbatches werden PS verstanden, die das mindestens eine Insektizid in einer höheren Konzentration als der Endkonzentration enthalten. Unter Endkonzentration wird die Konzentration des mindestens einen Insektizids im XPS-Formteil verstanden. Geeignete Insektizidkonzentrationen für einen Masterbatch liegen im Bereich von 1 bis 90 Gew.-%. Vorzugsweise enthält der Masterbatch weniger als 20 Gew.-%, mehr  
15 bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des mindestens einen Insektizids, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Masterbatches.

- Geeignete Verfahren zur Masterbatchherstellung sind beispielsweise die Einarbeitung des mindestens einen Insektizids in einem Extruder in eine Polymerschmelze oder die  
20 Beschichtung von PS mit einem Insektizid oder einer Insektizidmischung.

- Geeignete Mischungsverhältnisse des Masterbatches und des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten handelsüblichen PS liegen im Bereich von 10:1 bis 1:1000, besonders bevorzugt im Bereich von 10:1 bis 1:100 und insbesondere im Bereich von  
25 10:1 bis 1:50.

- Bevorzugt erfolgt die Einmischung des mindestens einen Insektizids in Schritt (a). In einer Ausführungsform wird das mindestens eine Insektizid in Schritt (a) und/oder (b) als Reinsubstanz zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Zugabe  
30 des mindestens einen Insektizids in Schritt (a) und/oder (b) in Form einer wässrigen Formulierung.

- In einer weiteren Ausführungsform wird das mindestens eine Insektizid auf einem Extruder in einer höheren als der Endkonzentration in eine Polymerschmelze eingearbeitet (Masterbatchherstellung) und anschließend wird dieses wirkstoffhaltige Polymer  
35 in Schritt (a) und/oder (b) der Polymerschmelze zugeführt. Die Zuführung kann beispielsweise durch Einmischen in den Hauptstrom der Polymere, kurz nach dem Aufschmelzen oder über einen Seitenstrom, der dazu dient, Additive in den Hauptstrom einzuschleusen, erfolgen.

40

## 12

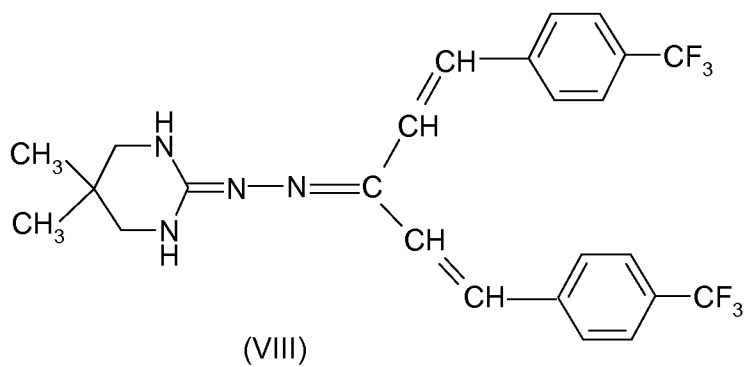
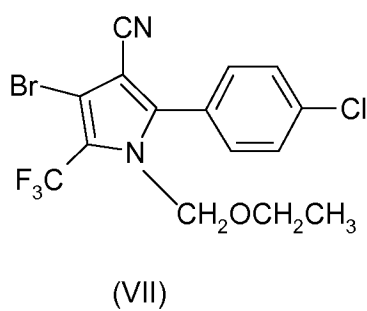
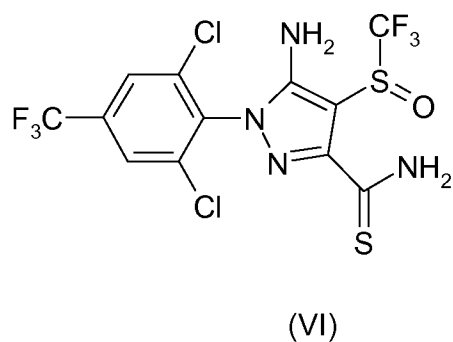
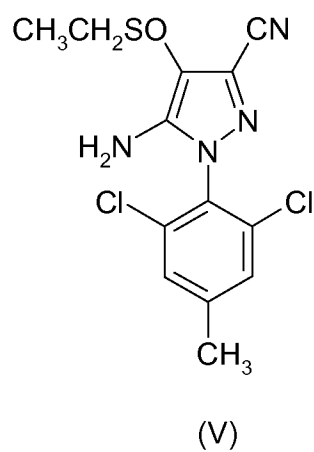
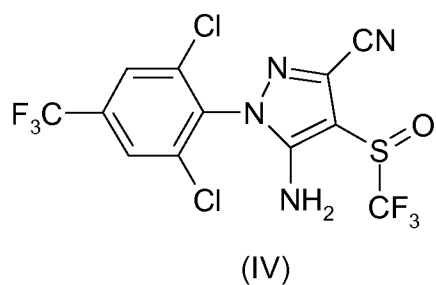
In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Batchherstellung durch Beschichtung einer PS mit einem Insektizid bzw. einer Insektizidmischung. Bevorzugt wird dazu PS-Granulat verwendet. Die Beschichtung erfolgt dabei nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden. Dabei kann das Insektizid bzw. die Insektizidmischung fest, gelöst und/oder dispergiert (z.B. suspendiert oder emulgiert) verwendet werden. Das Insektizid bzw. die Insektizidmischung wird beispielsweise durch Besprühen oder Auftrömmeln in üblichen Mischern auf das zu beschichtende PS aufgebracht. Ebenfalls möglich ist das Eintauchen oder Benetzen des PS in eine geeignete Lösung, Dispersion, Emulsion oder Suspension. Gewünschtenfalls können dem Insektizid bzw. der Insektizidmischung weitere Beschichtungsadditive wie Bindemittel, Antistatika, Hydrophobierungsmittel, Flammschutzmittel, feinteilige Kieselsäure und anorganische Füllstoffe zugegeben werden.

Das so erhaltene beschichtete PS wird in einer Ausführungsform zusammen mit handelsüblichem unbeschichtetem PS nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden z.B. in einem Extruder aufgeschmolzen und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu XPS-Formteilen verarbeitet. Die Zugabe des beschichteten PS zum handelsüblichen unbeschichteten PS erfolgt dabei bevorzugt in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es ist auch möglich, das beschichtete und das handelsübliche unbeschichtete PS in einem vorgelagerten Schritt zu mischen und anschließend Schritt (a) zuzuführen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Insektizid in Schritt (a) als Reinstoff zugegeben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Insektizid in Schritt (a) in Form einer Formulierung zugegeben.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Insektizid in Schritt (a) in Form einer wässrigen Formulierung zugegeben.

Die Zugabemenge des mindestens einen Insektizids in Schritt (a) und/oder (b) ist frei wählbar, wird aber vorzugsweise so gewählt, dass das erfindungsgemäße XPS-Formteil Insektizidkonzentrationen von 10 bis 1000 ppm, besonders bevorzugt 20 bis 1000 ppm und insbesondere 50 bis 500 ppm, bezogen auf das XPS-Formteil, aufweist. Als Insektizide eignen sich Phenylpyrazole, insbesondere Fipronil ((±)-5-Amino-1-(2,6-dichlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyl)-4-trifluormethylsulfinylpyrazol), Hydramethylnon und Chlorfenapyr.

13



5

Insbesondere bevorzugt ist Fipronil.

Die genannten Verbindungen, insbesondere der Formeln (II), (III), (V) und (VI), sowie deren Herstellung sind bekannt und beispielsweise in in "The Pesticide Manual", 14<sup>th</sup>

## 14

Edition, British Crop. Protection Council (2006) beschrieben. Das Thiamid der Formel (IV) und dessen Herstellung ist in WO 98/28279 beschrieben. Fipronil, Hydramethylnon und Chlorfenapyr sind von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) kommerziell erhältlich.

5

Neben den genannten Insektiziden können (in Mischung) weitere Insektizide, Biozide oder Fungizide zugegeben werden.

Als Mischungspartner eignen sich zum Beispiel aus der Gruppe der Insektizide:

10

I.1. Organo(thio)phosphate: Acephate, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorfenvinphos, Diazinon, Dichlorvos, Dicrotophos, Dimethoate, Disulfoton, Ethion, Fenitrothion, Fenthion, Isofenphos, Isoxathion, Malathion, Methamidophos, Methidathion, Methyl-parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Phenthoate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprophos, Tetrachlorvinphos, Terbufos, Triazophos, Trichlorfon;

15

I.2. Carbamate: Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Fenoxycarb, Furathiocarb, Methiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Triazamate;

20

I.3. Pyrethroide: Allethrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyphenothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, beta-Cypermethrin, zeta-Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Imiprothrin, lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Prallethrin, Pyrethrin I und II, Resmethrin, Silafluofen, tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Profluthrin, Dimethluthrin;

25

I.4. Wachstumsregulatoren: a) Chitin Synthese Hemmer: Benzoylureas: Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Sulfluramid, Teflubenzuron, Triflumuron; Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentazine; b) Ecdysone Antagonisten: Halofenozide, Methoxyfenozone, Tebufenozide, Azadirachtin; c) Juvenioide: Pyriproxyfen, Methoprene, Fenoxycarb; d) Lipid Biosynthese Hemmer: Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat;

35

I.5. Nicotin Rezeptor Agonisten/Antagonisten: Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam;

40

I.6. GABA Antagonisten: Endosulfan, Pyrafluprole, Pyriprole;

## 15

I.7. Makrocyclische Lacton Insektizide: Abamectin, Emamectin, Milbemectin, Lepimec-  
tin, Spinosad;

I.8. Site-I-Elektronentransportinhibitoren:

- 5 zum Beispiel Fenazaquin, Fenpyroximate Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tol-  
fenpyrad, Flufenerim, Hydramethylnon, Dicofof;

I.9. Site-II- und Site-III-Elektronentransportinhibitoren:

Acequinocyl, Fluacyprim, Rotenone;

10

I.10. Oxidative Phosphorylierung hemmende Verbindungen: Cyhexatin, Diafenthuron,  
Fenbutatin Oxid, Propargite;

I.11. Inhibitoren der Chitinbiosynthese:

- 15 Cyromazine;

I.12. Mixed Function Oxidase Inhibitoren:

Piperonyl Butoxide (PBO);

- 20 I.13. Natrium-Kanal-Modulatoren:

Indoxacarb, Metaflumizone;

I.14. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen:

- Amidoflomet, Benclothiaz, Bifenazate, Borate, Cartap, Chlorantraniliprole, Flonicamid,  
25 Pyridalyl, Pymetrozine, Sulfur, Thiocyclam, Flubendiamide, Cyenopyrafen, Cyflumeto-  
fen, Flupyrzofos;

Die kommerziell erhältlichen Verbindungen der Gruppe I.1 bis I.15 können in *"The  
Pesticide Manual"*, 14<sup>th</sup> Edition, British Crop. Protection Council (2006) gefunden wer-  
30 den.

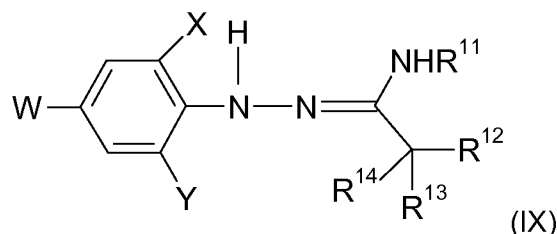
- Lepimectin ist aus *"Agro Project"*, PJB Publications Ltd, November 2004 bekannt.  
Benclothiaz und seine Herstellung wird in EP-A1 454621 beschrieben. Methidathion  
und Paraoxon und deren Herstellung ist in *"Farm Chemicals Handbook"*, Volume 88,  
35 Meister Publishing Company, 2001 beschrieben. Acetoprole und seine Herstellung wird  
in WO 98/28277 beschrieben. Flupyrzofos wird in *"Pesticide Science"* 54, 1988, Sei-  
ten 237-243 und in US 4822779 beschrieben. Pyrafluprole und seine Herstellung wird  
in JP 2002193709 und in WO 01/00614 beschrieben. Pyriprole und seine Herstellung  
ist in WO 98/45274 und in US 6335357 beschrieben. Amidoflomet und seine Herstel-  
40 lung ist in US 6221890 und in JP 21010907 beschrieben. Flufenerim und seine Herstel-

## 16

lung ist in WO 03/007717 und in WO 03/007718 beschrieben. Cyflumetofen und seine Herstellung ist in WO 04/080180 beschrieben.

Anthranilamide der Formel (XIV) und deren Herstellung sind in WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; und WO 05/118552 beschrieben.

Weitere mögliche Mischungspartner sind Amidrazone der Formel (IX),



wobei die Symbole folgende Bedeutung haben:

W ist Cl oder CF<sub>3</sub>;

X, Y sind gleich oder verschieden Cl oder Br;

R<sup>11</sup> ist (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkynyl oder (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, das mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiert sein kann, oder (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, das mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy substituiert ist;

R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> sind (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, das mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiert sein kann;

R<sup>14</sup> ist H oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl,

sowie Enantiomere und Salze davon.

Bevorzugt haben die Symbole in der Formel (IX) folgende Bedeutungen:

R<sup>11</sup> ist bevorzugt (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl;

R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> sind bevorzugt Methyl oder bilden mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Cyclopropylring, der ein oder zwei Chloratome tragen kann;

R<sup>14</sup> ist bevorzugt (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, insbesondere Methyl;

W ist bevorzugt CF<sub>3</sub>;

X, Y sind bevorzugt Cl.

Weiterhin bevorzugte Verbindungen der Formel (IX) sind solche, in denen X und Y Cl, W CF<sub>3</sub>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> Methyl und R<sup>11</sup> Methyl oder Ethyl bedeuten, wie auch solche Verbindungen, bei denen X, Y Cl, W CF<sub>3</sub>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> zusammen mit dem Kohlenstoff-

## 17

atom, an das sie gebunden sind, eine 2,2-Dichlorcyclopropylgruppe bilden, R<sup>14</sup> Methyl und R<sup>11</sup> Methyl oder Ethyl bedeuten. Diese Verbindungen und deren Herstellung sind beispielsweise in der US 2007/0184983 beschrieben.

- 5 Bevorzugt als Mischungspartner sind – neben Mischungen der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen untereinander – Pyrethroide (I.3), Neonicotin Rezeptor Agonisten/Antagonisten (I.5), Borate, Carbaryl, Chlorantraniliprole, Chlorpyrifos, Diflubenzuron, Fenitrothion, Flonicamid, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Indoxacarb, Isofenphos, Noviflumuron, Metaflumizone, Spinosad, Sulfluramid. Besonders bevorzugt sind Ace-
- 10 tamiprid, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, Deltamethrin, Fenvalerate, Imidacloprid, lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Thiacloprid und Thiamethoxam.

- Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen von Fipronil mit einem oder mehreren der
- 15 genannten Mischungspartner, insbesondere Fipronil mit  $\alpha$ -Cypermethrin und/oder Piperonyl Butoxide (PBO). Weiterhin besonders bevorzugt ist die Verwendung von Fipronil ohne einen weiteren Mischungspartner.

- Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäß eingesetzten Insektiziden
- 20 und gegebenenfalls weiteren Mischungspartnern kann in weiten Grenzen variieren und beträgt im Allgemeinen 0,1:100 bis 100:0,1.

Das Insektizid oder die Insektizidmischung kann als Reinstoff (zum Beispiel als technischer oder reiner Wirkstoff) eingesetzt werden. Der Einsatz handelsüblicher Formulierungen ist ebenfalls möglich.

- 25 Die Zugabemenge des Insektizids oder der Insektizidmischung zur Polymerschmelze wird so gewählt, dass die daraus erhältlichen XPS-Formteile Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 1000 ppm und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 500 ppm aufweisen.

- 30 Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Aufschäumen der schäumbaren Schmelze, um ein XPS-Formteil zu erhalten.

- Die Schmelze wird dazu durch eine geeignete Vorrichtung, beispielsweise eine Düsenplatte, gefördert. Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polymerschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte bei
- 35 50 bis 200 °C. Besonders bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte bei 100 bis 150 °C.

## 18

Die treibmittelhaltige Polymerschmelze wird durch die Düsenplatte in einen Bereich überführt, in dem ein niedrigerer Druck herrscht als in demjenigen Bereich, in dem die schäumbare Schmelze vor Extrusion durch die Düseplatte gehalten wird. Der niedrigere Druck kann überatmosphärisch oder unteratmosphärisch sein. Bevorzugt ist die Extrusion in einen Bereich mit atmosphärischem Druck.

Schritt (c) wird ebenfalls bei einer Temperatur durchgeführt, bei der das zu schäumende polymere Material in geschmolzenem Zustand vorliegt, im Allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 150 °C, bevorzugt bei 100 bis 125 °C. Dadurch, dass die treibmittelhaltige Polymerschmelze in Schritt (c) in einen Bereich überführt wird, in dem ein niedrigerer Druck herrscht, wird das Treibmittel in den gasförmigen Zustand überführt. Durch den großen Volumenanstieg wird die Polymerschmelze ausgedehnt und aufgeschäumt.

Die geometrische Form des Querschnitts der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen XPS Formteile wird im Wesentlichen durch die Wahl der Düsenplatte bestimmt und kann über weiten Bereichen variieren. So können beispielsweise Düsenplatten eingesetzt werden, deren Auslassöffnung eine der folgenden Formen aufweist: Kreis, Dreieck, Viereck (Quadrat, Rechteck, Rhombus, Trapez, Parallelogramm, Raute, Sehnenviereck, Drachenviereck, Tangentenviereck), Fünfeck, Sechseck, Siebeneck, Achteck, Neuneck, Zehneck und n-eckige Formen mit  $n = 11$  bis 100, sowie Ellipse und Kreis. Weiter geeignet sind auch komplexe Formen wie Pentagramm, Hexagramm, Superellipse, Kugeldreieck und Zykloide, sowie alle Formen, die sich aus Kombinationen der hier genannten Formen miteinander ergeben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen XPS-Formteile weisen bevorzugt einen rechtwinkligen Querschnitt auf. Die Dicke des XPS-Formteils wird dabei durch die Höhe des Düsenplattenschlitzes bestimmt. Die Breite des XPS-Formteils wird durch die Breite des Düsenplattenschlitzes bestimmt. Die Länge des Formteils wird in einem nachgelagerten Arbeitsschritt durch bekannte dem Fachmann geläufige Verfahren wie Verkleben, Verschweißen, Zersägen und Zerschneiden bestimmt. Insbesondere bevorzugt sind XPS-Formteile mit einer plattenförmigen Geometrie (XPS-Platten). Plattenförmig bedeutet, dass die Abmessung der Dicke (Höhe) im Vergleich zu der Abmessung der Breite und der Abmessung der Länge des Formteils klein ist.

Die erfindungsgemäßen XPS-Formteile weisen in der Regel eine Druckfestigkeit, gemessen nach DIN EN 826, im Bereich von 0,3 bis 1,0 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt im Bereich von 0,35 bis 0,7 N/mm<sup>2</sup>, auf. Bevorzugt liegt die Dichte der Schaumstoffplatten im Bereich von 25 bis 50 kg/m<sup>3</sup>. Die erfindungsgemäßen XPS-Platten weisen bevorzugt Zellen auf, die gemessen nach DIN ISO 4590 zu mindestens 90 %, insbesondere zu 95 bis 100 % geschlossen zellig sind.

## 19

Durch die Verteilung des Insektizids in der Polymerschmelze ist in den erfindungsgemäßen insektizid ausgerüsteten XPS-Formteilen das Insektizid fest in die Polymermatrix eingebunden. Dadurch werden Wirkstoffverlust und Exposition mit dem Insektizid während der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung der XPS-Formteile vermindert. Darüber hinaus ist durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Reduktion der notwendigen Insektizidmenge möglich.

In einer Ausführungsform ist das Insektizid bzw. die Insektizidmischung in den erfindungsgemäßen XPS-Formteilen molekulardispers verteilt.

Molekulardispers bedeutet erfindungsgemäß, dass der Wirkstoff in der Polymermatrix so fein verteilt ist, dass röntgendiffraktometrisch keine kristallinen Anteile des Wirkstoffs festzustellen sind. Ein solcher Zustand wird auch als „feste Lösung“ bezeichnet.

Da die Nachweisgrenze für kristalline Anteile bei der Röntgendiffraktometrie bei etwa 3 Gew.-% liegt, bedeutet der Ausdruck „keine kristallinen Anteile“, dass weniger als 3 Gew.-% kristalline Anteile vorhanden sind. Der Zustand der molekulardispersen Verteilung kann mit Hilfe der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Bei einer molekulardispersen Verteilung ist im Bereich des Schmelzpunkts des Wirkstoffs kein Schmelzpeak mehr zu beobachten. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 1 Gew.-%.

Feste Lösungen führen zu einer verbesserten Freisetzung des Wirkstoffs. Eine wichtige Anforderung an feste Lösungen ist, dass sie auch bei Lagerung über längere Zeit stabil sind, d. h., dass der Wirkstoff nicht auskristallisiert. Weiterhin ist auch die Kapazität der festen Lösung, mit anderen Worten die Fähigkeit der Ausbildung von stabilen festen Lösungen mit möglichst hohen Wirkstoffgehalten, von Bedeutung.

Gegenstand der Erfindung ist auch Verwendung der erfindungsgemäßen XPS-Formteile.

Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten XPS-Formteile in der Bauindustrie, zum Beispiel als Isolationsmaterial unter- und oberirdisch zur Vermeidung oder Verminderung der Schädigung dieser Formteile durch Schädlinge, wie zum Beispiel Insekten, die durch Fraß eine substanzielle Schädigung der Formteile herbeiführen können, so dass die Isolationswirkung sowie die mechanische Stabilität der Formteile eingeschränkt werden und ein weiteres Vordringen der Schädlinge ermöglicht wird. Die erfindungsgemäß hergestellten Formteile sind besonders zur Vermeidung oder Verminderung der Schädigung durch Termiten geeignet.

## 20

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf zu beschränken.

Herstellung termitizid ausgestatteter extrudierter PS Schäume:

5

Erfindungsgemäßes Beispiel:

1. Beschichten von PS Granulat.

10

In einem Alexanderwerk Rührer wurden 6985 g Polystyrolgranulat (Polystyrol 158k, BASF SE) mit 15 ml eines Suspensionskonzentrats enthaltend 500g/l Fipronil versetzt. Die Mischung wurde anschließend bei RT getrocknet.

2. Herstellung von termitizid- (Fipronil-) haltigen Schäumen auf dem Extruder

15

Auf einen Doppelschneckenextruder (ZSK 25) werden die Komponenten laut Tabelle 1 gemischt:

**Tabelle 1**

|                                                            | Produkt 1<br>(Referenz ohne<br>Wirkstoff) | Produkt 2 | Produkt 3 | Produkt 4 |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| PS 158K Granulat                                           | 6 805                                     | 6 455     | 6 105     | 5 405     |
| PS 158K +<br>Fipronil aus Beispiel 1                       | 0                                         | 350       | 700       | 1 400     |
| Additivmischung (Farbe, Graphit, Flamm-<br>schutz, Talkum) | 195                                       | 195       | 195       | 195       |
| Kohlendioxid                                               | 231                                       | 231       | 231       | 231       |
| Ethanol                                                    | 161                                       | 161       | 161       | 161       |
| Herstellmenge                                              | 7 392 g                                   | 7 392 g   | 7 392 g   | 7 392 g   |

20

Dabei dient ein mit Fipronil beschichtetes PS Granulat als Fipronilquelle (Produkt aus Beispiel 1) welches zudosiert wird und mit den weiteren Komponenten in den jeweiligen Mischungsverhältnissen vermischt wird. Die Extrusionstemperatur beträgt maximal 200°C. Geschäumt wird durch eine 22 mm breite Schlitzdüse bei einem Durchsatz von 7 kg/h.

25

Vergleichsbeispiel:

## 3. Beschichtung von PS Granulat

- 5 100g einer Deltamethrin Wirkstoffformulierung (Decis Micro (Deltamethrin 62,5 g a.i./kg, Bayer Crop Science) wurden in 100 ml Wasser vermischt. Die Mischung wurde in einen Alexanderwerk Rührer mit 6150 g Polystyrol (PS 158k; BASF SE) gegeben und vermischt. Die Mischung wurde über Nacht getrocknet.

## 10 4. Herstellung von termitizid- (deltamethrin-) haltigen Schäumen auf dem Extruder

Auf einen Doppelschneckenextruder (ZSK 25) werden die Komponenten laut Tabelle 2 gemischt:

15 **Tabelle 2**

|                                                          | Produkt 5 | Produkt 6 | Produkt 7 | Produkt 8 |
|----------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PS 158K Granulat                                         | 6 455     | 6 105     | 5 405     | 4 005     |
| PS 158K +<br>Deltamethrin aus Beispiel 3                 | 350       | 700       | 1 400     | 2 800     |
| Additivmischung (Farbe, Graphit,<br>Flammschutz, Talkum) | 195       | 195       | 195       | 195       |
| Kohlendioxid                                             | 231       | 231       | 231       | 231       |
| Ethanol                                                  | 161       | 161       | 161       | 161       |
| Herstellmenge                                            | 7 392 g   | 7 392 g   | 7 392 g   | 7 392 g   |

Dabei dient das mit Deltamethrin beschichtete PS Granulat (Produkt aus 3) als Deltamethrinquelle, welches zudosiert wird und mit den weiteren Komponenten in den jeweiligen Mischungsverhältnissen vermischt wird.

Die Extrusionstemperatur beträgt maximal 200°C. Geschäumt wird durch eine 22mm breite Schlitzdüse bei einem Durchsatz von 7kg/h.

Gehaltsbestimmung des Wirkstoffes im XPS Schaum:

Die Gehaltsanalytik erfolgt mittels GC/MS. Dazu werden 0,5g des XPS in Acetonitril gelöst und ein Aliquot dieser Lösung in verdünnter Form mittels GC/MS (Agilent GC: 6890N mit einem Detektor MS D 5973) quantifiziert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt.

**Tabelle 3**

| Produkt        | 1 | 2  | 3   | 4   |
|----------------|---|----|-----|-----|
| Fipronil (ppm] | 0 | 21 | 168 | 204 |

**Tabelle 4**

| Produkt           | 5  | 6   | 7   | 8   |
|-------------------|----|-----|-----|-----|
| Deltamethrin[ppm] | 65 | 113 | 209 | 398 |

#### Biologische Prüfung der XPS Schäume:

Die biologische Versuchsmethode wurde ähnlich dem biologischen Versuchsverfahren von Su et al. (1993) zur Bestimmung der Wirkung von Bodentermitiziden gewählt. Aus Blöcken wurden unter Verwendung einer Bohrmaschine mit Zapfenbohrer Zylinder (ungefähr 2,5 cm Durchmesser und 5,0 cm Länge) geschnitten. Jeder Polystyrolzylinder wurde in einem 2,5 cm durchmessendes Tenite®-Polyesterröhrchen verkeilt. Dieses Röhrchen wurde dann über einen Tygon-Verbindungschlauch mit einem anderen Röhrchen verbunden, das 80 Arbeiterinnen und einen Soldaten enthielt. Die 5,0 cm-Polystyrolzylinder wurden zwischen zwei 3 cm-Agarsegmente eingelegt. Späne von Gelbkiefer und Papierstreifen dienten als Futter und Nest für Termiten sowohl in dem Röhrchen mit Termiten wie auch dem Röhrchen mit dem Polystyrolzylinder. Die Röhrchen wurden während der siebentägigen Versuchsdauer bei 25 °C gehalten.

Die durch die äußere Oberfläche des Zylinders entlang der inneren Wand des Röhrchens getunnelte Strecke wurde alle 24 Stunden aufgezeichnet. Kurze (< 10 mm) gerade Tunnel auf der Außenseite des Zylinders wurden mit einem Lineal gemessen. Längere, gekrümmte Tunnel wurden ausgemessen, indem ein Abschnitt eines Gummibandes entlang dem Verlauf des Tunnels gelegt und dann die Länge des Gummibandes gemessen wurde. Der Versuch wurde nach sieben Tagen beendet. Bei Beendigung wurden Mortalität sowie die Länge der durch das Innere des Zylinders getunnelten Strecke bestimmt, indem kleine Stücke von 0,5 mm isoliertem Telefondraht durch die Tunnel gefädelt wurden und nach Herausziehen des Drahtes dessen Länge mit einem Lineal bestimmt wurde. Um das Ausmaß des Tunnelns durch das Innere des Zylinders für einen bestimmten Tag zu ermitteln, wurde das Verhältnis der Gesamtlänge des Tunnels auf der Außenfläche des Zylinders zu der Länge des Tunnels für den bestimmten Tag berechnet und die ermittelte Gesamtlänge des Tunnelns im Inneren des Zylinders durch dieses Verhältnis geteilt.

**Tabelle 5**

| Treatment                          | Durchschnittliche Mortalität (%) | Mean External Tunneling (cm) | Mean Internal Tunneling (cm) | Mean Total Tunneling (cm) |
|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Produkt 2                          | 46,6                             | 3,0                          | 0,8                          | 3,9                       |
| Produkt 3                          | 87,7                             | 1,1                          | 0,4                          | 1,5                       |
| Produkt 4                          | 85,2                             | 1,5                          | 0,4                          | 1,9                       |
| Produkt 1 (Referenz ohne Fipronil) | 23,9                             | 5,7                          | 3,4                          | 9,1                       |
| Produkt 5                          | 23,7                             | 3,0                          | 1,3                          | 4,3                       |
| Produkt 6                          | 26,2                             | 1,9                          | 1,3                          | 3,2                       |
| Produkt 7                          | 23,1                             | 1,3                          | 1,4                          | 2,7                       |
| Produkt 8                          | 24,4                             | 0,4                          | 0,5                          | 0,8                       |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung insektizid ausgerüsteter extrudierter Polystyrol-Schaumstoff (XPS)-Formteile, umfassend die Schritte

(a) Erhitzen von Polystyrol (PS) zur Ausbildung einer Polymerschmelze,

(b) Einbringen eines Treibmittels in die Polymerschmelze zur Ausbildung einer schäumbaren Schmelze und

(c) Aufschäumen der schäumbaren Schmelze zu einem XPS-Formteil,

wobei in mindestens einem der Schritte (a) und/oder (b) mindestens ein Insektizid aus der Gruppe der Phenylpyrazole, Chlorfenapyr und Hydramethylnon in die Polymerschmelze eingebracht wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Insektizid in Schritt (a) in die Polymerschmelze eingebracht wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Insektizid als Reinstoff, als Formulierung oder in Form eines Masterbatches in die Polymerschmelze eingebracht wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das mindestens eine Insektizid als wässrige Formulierung in die Polymerschmelze eingebracht wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das mindestens eine Insektizid als Masterbatch in die Polymerschmelze eingebracht wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei der Masterbatch eine Insektizidkonzentration von 1 bis 15 Gew.-% aufweist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, wobei der Masterbatch in Schritt (a) mit der Polymerschmelze in einem Verhältnis von 10:1 bis 1:100 gemischt wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Insektizid Fipronil ist.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei neben mindestens einem der genannten Insektizide mindestens ein weiteres Insektizid eingemischt wird.

## 25

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das weitere Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide, Neonicotin Rezeptor Agonisten/Antagonisten, Borate, Carbaryl, Chlorantraniliprole, Chlorpyrifos, Diflubenzuron, Fenitrothion, Flonicamid, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Indoxacarb, Isofenphos, Noviflumuron, Metaflumizone, Spinosad und Sulfluramid gewählt ist.  
5
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Konzentration des mindestens einen Insektizids in den XPS-Formteilen 10 bis 1000 ppm beträgt.
- 10 12. XPS-Formteil, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Verwendung eines XPS-Formteils gemäß Anspruch 12 als Isolationsmaterial.
- 15 14. Verwendung eines XPS-Formteils gemäß Anspruch 12 zum Schutz von Gebäuden gegen Termiten.
15. Verfahren zum Schutz eines Gebäudes gegen Termiten, wobei XPS-Formteile gemäß Anspruch 12 in das Fundament, die Außenwände oder das Dach des zu  
20 schützenden Gebäudes eingebaut werden.