

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145482 B

- (21) Ansøgning nr. 3956/76 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> A 01 N 25/18  
(22) Indleveringsdag 1. sep. 1976  
(24) Løbedag 1. sep. 1976  
(41) Alm. tilgængelig 3. mar. 1977  
(44) Fremlagt 29. nov. 1982  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 2. sep. 1975, 75/5587, ZA  
  
(71) Ansøger DEGESCH GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG, 6000 Frank-  
furt am Main, DE.  
(72) Opfinder Wolfgang Kapp, DE.  
  
(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.  
  
(54) Middel til bekæmpelse af skade-  
lige organismer og fremgangsmåde  
til fremstilling deraf.

Opfindelsen angår et middel til bekæmpelse af skadelige organismer, fortrinsvis i form af presselegemer, i det væsentlige bestående af mindst ét findelt phosphid af aluminium eller et jordalkalimetall, mindst ét vandafvisende organisk fast stof og mindst ét under gasudvikling termisk dekomponerbart stof, hvor det vandafvisende organiske faste stof omgiver metalphosphidets partikler eller partikelgrupper, samt en fremgangsmåde til fremstilling af dette middel.

Sådanne midler til bekæmpelse af skadelige organismer er beskrevet i de tyske patentskrifter 1.122.762, 1.127.663 og 1.131.943. De kendte midler indeholder som metalphosphid fortrinsvis aluminiumphosphid og/eller magnesiumphosphid med partikeldiametre på under 5 micron. Som under gasudvikling termisk dekomponerbare stoffer kan

DK 145482 B

midlerne indeholde ammoniumcarbonat, ammoniumbicarbonat, ammoniumcarbamat, natriumbicarbonat og ammoniumcyanid. Ifølge disse patentskrifter kendes der midler til bekæmpelse af skadelige organismer, der som vandafvisende organisk fast stof indeholder en kunstharpiks, kautsjuk, paraffin, såsom hård paraffin, eller et metalstearat. Kendte er sådanne midler af f.eks. 66% aluminiumphosphid, 1-4% hård paraffin og 10-30% ammoniumcarbamat, fortrinsvis i form af tabletter eller pellets.

Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.542.877 kendes endvidere midler i form af formlegemer til bekæmpelse af skadelige organismer, hvilke midler består af hydrolyserbare phosphider, akaricidt virksomme stoffer og et hylster af flydende hydrofoberingsmidler, fortrinsvis siliconer, foruden ikke-dekomponerbare fyldstoffer. Hydrofoberingsmidlerne påføres ved fremstillingen fortrinsvis formlegemernes overflade.

Det tilsigtes med opfindelsen at videreudvikle disse kendte midler til bekæmpelse af skadelige organismer, som ved anbringelse i en vanddampholdig atmosfære efter et bestemt tidsrum på reguleret måde udvikler hydrogenphosphid, og som efter et overskueligt tidsrum endnu kun indeholder ringe mængder af udekomponerede metalphosphider.

Midlet ifølge opfindelsen er kendetegnet ved, at det vandafvisende organiske faste stof i det væsentlige består af urinstof, der er gjort vandafvisende ved hydrofobering med en silicone.

Urinstoffet er fortrinsvis hydrofoberet med en monomethylsilicone.

Midler ifølge opfindelsen, der indeholder 60-80% metalphosphid, 15-25% hydrofoberet urinstof og 5-15% af det termisk dekomponerbare stof, har vist sig hensigtsmæssige. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man først blander phosphidet med det hydrofobe urinstof, eventuelt under opvarming, derpå tilsætter det termisk dekomponerbare stof og dernæst eventuelt presser blandingen til formlegemer.

Urinstoffet kan hydrofoberes ved, at det under opvarming bringes i berøring med en opløsning af en polymethylhydrogensiloxan og med en opløsning af en metalorganisk katalysator, såsom dibutyltindilaurat, begge i et flygtigt organisk opløsningsmiddel.

I midlerne ifølge opfindelsen forekommer hydrofoberingsmidlet, en silicone, i modsætning til forekomsten deraf i de fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.542.877 kendte midler som et fast hydrofobt overtræk på det vandafvisende organiske faste stof. Ved fremstilling af det i midlerne ifølge opfindelsen indgående hydrofoberede faste stof, overvejende urinstof, sker der en tværbindingsreaktion mellem urinstofkrystallerne og den oprindeligt flydende silicone under indvirkning af en katalysator og varme, hvilket fører til dannelse af et meget tyndt fast hydrofobt overtræk. Ved sammenblanding og presning af phosphidet og drivmidlet med det således præparerede urinstof opnås en lokaliseret fugtighedsbeskyttelse for formlegemerne. Undgåelsen af flydende silicone medfører en forbedret sammenpresningsevne hos tabletter eller pellets. Midlerne ifølge opfindelsen viser overraskende større sikkerhed end de fra det tyske offentliggørelsesskrift kendte midler under anvendelsen, hvilket fremgår af det efter de nedenstående eksempler anførte sammenligningsforsøg.

#### Eksempel

Til hydrofobering af urinstof blev der anvendt følgende to opløsninger:

- Opløsning 1. 10 g polymethylhydrogensiloxan i 100 ml carbontetrachlorid.
- Opløsning 2. 100 mg dibutyltindilaurat i 100 ml carbontetrachlorid.

Portioner på 20 g urinstof blev overhældt med forskellige mængder af disse opløsninger og derpå opvarmet en time ved 120°C. Herved blev følgende mængdeforhold anvendt:

|   | Urinstof | Opløsning 1 | Opløsning 2 |
|---|----------|-------------|-------------|
| A | 20 g     | 12 ml       | 10 ml       |
| B | 20 g     | 14 ml       | 10 ml       |
| C | 20 g     | 16 ml       | 10 ml       |
| D | 20 g     | 18 ml       | 10 ml       |

For hvert af de hydrofoberede urinstoffer A, B, C og D blev 20,5 g hydrofoberet urinstof blandet med 69,5 g teknisk aluminiumphosphid og 10 g ammoniumcarbonat, og blandingen blev presset til tabletter med en vægt på hver 3 g.

Tabletterne blev anbragt i en atmosfære med 70%'s relativ fugtighed og en temperatur på 20°C. Med mellemrum blev de i tabletterne endnu tilstedeværende mængder af udekomponeret aluminiumphosphid bestemt i %, baseret på mængden af det oprindeligt tilstedeværende aluminiumphosphid. Herved opnåede følgende værdier:

Udekomponeret aluminiumphosphid, %

| Timer | A     | B     | C     | D     |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0     | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| 1     | 100,0 | 100,0 | 98,6  | 96,3  |
| 2     | 98,7  | 99,5  | 98,4  | 94,3  |
| 3     | 95,6  | 99,0  | 94,8  | 90,0  |
| 4     | 88,5  | 96,2  | 92,2  | 88,2  |
| 5     | 82,0  | 82,0  | 81,8  | 81,4  |
| 24    | 13,9  | 11,0  | 11,4  | 11,0  |
| 48    | 5,52  | 5,74  | 5,48  | 5,35  |
| 72    | 5,27  | 5,09  | 5,14  | 4,87  |

Forsøgene viser, at der opnås en reguleret gasudviklingshastighed, og at resterne efter to og tre dages gasudvikling kun indeholder ringe mængder af udekomponeret metalphosphid.

#### Sammenligningsforsøg

De ifølge ovenstående eksempel fremstillede midler indeholdende hydrofoberet urinstof A, B, C eller D blev med hensyn til midlernes forhold overfor flydende vand sammenlignet med midler fremstillet ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.542.877 eksempel 1 (med mindre ændringer) og eksempel 2.

Sammensætningen af de til undersøgelsen fremstillede formlegemer ifølge offentliggørelsesskriftet var:

Ia) (= eksempel 2)

- 70% tekn. aluminiumphosphid
- 26% ammoniumchlorid
- 1% dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphat
- 1% methylsiliconeolie
- 2% aluminiumstearat

Ib) (= omtrent som eksempel 1)

- 70% tekn. aluminiumphosphid
- 28% natriumchlorid
- 1% dimethyl-2,2 -dichlorvinylphosphat (i stedet for

diethyl-2,2-dichlor-  
vinylphosphat)

1% methylsiliconeolie (i stedet for phenylsiliconeolie)

Forsøgsanordning:

60 g tabletmateriale blev i et 1 liter bægglas overhældt med 10 ml vand, hvorpå bægerglassets åbning blev dækket løst med aluminiumfolie, således at en ringe gasudveksling mellem glassets indre og den omgivende luft var mulig.

Resultat af denne "antændelses"-prøve var:

|              |     |     |     |     |    |    |
|--------------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| Prøve        | A   | B   | C   | D   | Ia | Ib |
| Antændelse   | nej | nej | nej | nej | ja | ja |
| Efter...min. | -   | -   | -   | -   | 7  | 2  |

Det følger heraf, at tabletterne af typerne A - D viser større sikkerhed under anvendelsen, hvor der må regnes med muligheden for kontakt tablet - vand eller fugtighed, end de kendte tabletter.

## P A T E N T K R A V

1. Middel til bekæmpelse af skadelige organismer, fortrinsvis i form af presselegemer, i det væsentlige bestående af mindst ét findelt phosphid af aluminium eller et jordalkalimetall, mindst ét vandafvisende organisk fast stof og mindst ét under gasudvikling termisk dekomponerbart stof, idet det vandafvisende organiske faste stof omgiver metalphosphidets partikler eller partikelgrupper, k e n d e t e g n e t ved, at det vandafvisende organiske faste stof i det væsentlige består af urinstof, der er gjort vandafvisende ved hydrofobering med en silicone.

2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at urinstoffet er hydrofoberet med en monomethylsilicone.

3. Middel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 60-80% metalphosphid, 15-25% hydrofobt urinstof og 5-15% termisk dekomponerbart stof.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af et middel som angivet i krav 1, 2 eller 3 til bekæmpelse af skadelige organismer, k e n d e t e g n e t ved, at man blander phosphidet med det hydrofobe urinstof, eventuelt under opvarmning, at man derpå tilsætter det termisk dekomponerbare stof, og at blandingen eventuelt presses til formlegemer.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et urinstof, der under opvarmning er behandlet ved at blive bragt i berøring med en opløsning af en polymethylhydrogensiloxan og en opløsning af en metalorganisk katalysator, begge i et flygtigt organisk opløsningsmiddel.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 1542877.