



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 299 768 5	(22)	09.02.87	(44)	22.06.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD
(72)	Heinze, Thomas; Loth, Fritz, Dr.; Klemm, Dieter, Dr.; Behnisch, Jürgen, DD

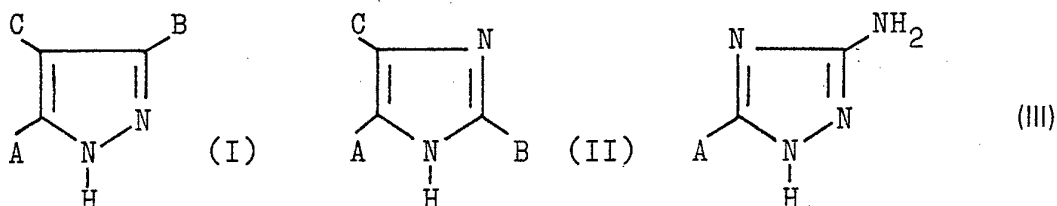
(54) Verfahren zur Herstellung von biologisch aktiven Wirkstoffkompositionen

(55) Polymer-Wirkstoff-Kompositionen, verzögerte Wirkstofffreisetzung, Lagerfähigkeit, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Mittel zur Steuerung biologischer Prozesse, Biocide, Materialschutz, Azole, 3-Methyl-pyrazol, 3-Amino-1,2,4-triazol, niedrignsubstituierte Carboxymethylcellulose, Säurebehandlung, thermische Behandlung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Wirkstoff-Kompositionen mit verzögerter Wirkstofffreisetzung, verbesserter Lagerfähigkeit und erhöhter Wirkeffektivität, die als Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel und Mittel zur Steuerung biologischer Prozesse in der Land- und Forstwirtschaft sowie als Biocide im Materialschutz von Bedeutung sind. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung derartiger Wirkstoffkompositionen, das bei Verwendung billiger Ausgangsmaterialien die Herstellung in technisch einfacher und ökonomisch vorteilhafter Weise ermöglicht. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man Wirkstoffe aus der Reihe der Azole, z. B. 3-Methyl-pyrazol und 3-Amino-1,2,4-triazol, in wäßriger Lösung mit Carboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 0,4 bis zum Erreichen des gewünschten Beladungszustandes in Kontakt bringt, durch Zugabe von Säure den pH-Wert erniedrigt und das Polymermaterial bei erhöhter Temperatur trocknet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von biologisch aktiven Wirkstoffkompositionen durch Einlagerung von Wirkstoffen in Carboxymethylcellulose, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Wirkstoffe der allgemeinen Formel I, II bzw. III,



wobei A und B unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Nitrogruppen und C Wasserstoff, Halogen, Alkyl- oder Nitrogruppen bedeuten, in wäßriger Lösung mit Carboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 0,4 bis zum Erreichen des gewünschten Beladungszustandes in Kontakt bringt, anschließend durch Zugabe von Säure den pH-Wert im System erniedrigt, ggf. einen Flüssigkeitsüberschuß abtrennt und das Produkt bei erhöhter Temperatur trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Wirkstoffe 3-Methyl-pyrazol, 4-Chlor-3-methyl-pyrazol, 4-Nitro-3-methyl-pyrazol, 3,5-Dimethyl-pyrazol, 3-Amino-1,2,4-triazol und Imidazol verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Carboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 0,4 einsetzt und billige CMC-Produkte auf der Basis von Regeneratcelluloseabfällen oder Halbzellstoffen verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß man der wäßrigen Phase bis zu 30 Vol.-% Methanol oder Ethanol zusetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß man den Wirkstoffgehalt im Endprodukt auf 5 bis 50 Ma.-%, bevorzugt auf 5–30 Ma.-%, einstellt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die erfindungsgemäße Erniedrigung des pH-Wertes auf 1 bis 3 vornimmt und diese Erniedrigung durch Zugabe von Mineralsäure oder organischen Säuren realisiert, insbesondere durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Essigsäure.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kontaktzeit zwischen der wäßrigen Lösung der Wirkstoffe und der CMC vor dem Säurezusatz 10 bis 120 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten, beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die erhaltene CMC-Wirkstoff-Komposition bei 50 bis 120°C thermisch nachbehandelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von biologisch aktiven Wirkstoffkompositionen, die aus niedermolekularen biologisch aktiven Verbindungen und Polymeren bestehen. In solchen Wirkstoffkompositionen sind die Wirkstoffe vor Abbauprozessen durch Umgebungseinflüsse geschützt und können gesteuert freigesetzt werden.

Polymer-Wirkstoff-Kompositionen dieser Art sind daher als Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel bzw. Mittel zur Steuerung biologischer Prozesse in der Land- und Forstwirtschaft sowie als Biocide im Materialschutz von besonderer Bedeutung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Beim konventionellen Einsatz von niedermolekularen Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln müssen gegenwärtig Aufwandmengen in Kauf genommen werden, die den tatsächlichen zur Wirkung gelangenden Bruchteil um ein Vielfaches übersteigen. 60–90% der Wirkstoffe gehen insbesondere durch Auswaschung und Verflüchtigung aber auch durch chemischen, photochemischen oder mikrobiellen Abbau sowie durch Bindung an Bodenpartikel verloren. Neben ökonomischen Problemen führt das zur Belastung der Umwelt, da die Wirkstoffe bzw. ihre Abbauprodukte auf nicht zu behandelnde Flächen oder ins Grundwasser gelangen können. Damit ist ein Eindringen dieser Stoffe in Nahrungsmittel- und Wasserkreisläufe verbunden, was auf Grund ihrer Toxizität zu einer Gesundheitsgefährdung für Mensch und Tier führt. Entsprechende Probleme können sich bei der herkömmlichen Anwendung von Biociden im Materialschutz ergeben.

Ein Weg zur Erzielung eines wirksameren und ökologisch verbesserten Einsatzes derartiger biologisch aktiver Stoffe besteht in der Herstellung von Polymer-Wirkstoff-Kompositionen, die die Wirkstoffe vor Abbauprozessen schützen und entsprechend den Anwendungserfordernissen gesteuert freigeben. Da auf diese Weise auch eine Verminderung der oft beträchtlichen Toxizität erreicht werden kann, ergeben sich ebenfalls eine verbesserte Handhabbarkeit und ein weiter verbesserter Umweltschutz.

Zur Herstellung derartiger Wirkstoffkompositionen sind zahlreiche technische Lösungen beschrieben worden, die meist auf der chemischen und/oder physikalischen Fixierung der Wirkstoffe an bzw. in einem polymeren Träger basieren. Charakteristische Beispiele finden sich bei Paul, R. und Harris, F.W.: Controlled Release Polymer Formulations, American Chemical Society, Washington, DC 1976; Allan, G.G.; Friedhoff, J.F.; McConnel, W.J. und Powell, J.C.: J. Macromol. Sci.-Chem. **A10** (1976) 223 und McCormick, C.L.; Anderson, K.W. und Hutchinson, B.H.: J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys. **C22** (1982-1983) 57. Als polymerer Träger für Wirkstoffkompositionen ist neben synthetischen Polymeren und unterschiedlichen Biopolymeren sowie ihren Derivaten verschiedentlich auch Carboxymethylcellulose (CMC) in fester oder gelöster Form vorgeschlagen worden. Bei deren Anwendung konnte unter bestimmten Bedingungen und mit bestimmten Wirkstoffen zwar eine erhöhte Pflanzenschutzwirkung, bedingt durch die rasche Quellung bzw. Auflösung, jedoch keine verzögerte Wirkstofffreisetzung erreicht werden (DD-PS 215927).

Zur Erzielung des gewünschten Retardeffektes wurde bereits vorgeschlagen, die CMC mit unterschiedlichen Vernetzungsmitteln in ein unlösliches Gel zu überführen, beispielsweise mittels mehrwertiger Metallionen (DE-OS 1917738; DE-OS 2609144). Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sich der relativ hohe Gehalt an Metallionen negativ auf das Pflanzenwachstum auswirken kann. Andere Verfahren, die z.B. Borsäure und Borsäurederivate als Vernetzungsmittel verwenden (DD-PS 208532), haben, ebenso wie die Vernetzung mit Metallkationen, den Nachteil, daß die CMC-Gele für gut wasserlösliche Wirkstoffe keine ausreichende Diffusionsbarriere darstellen (vgl. W.J. Connick: J. Appl. Polymer Sci. **27** [1982] 3341). Ein weiterer wesentlicher Nachteil der bekannten Verfahren zur Herstellung von CMC-Wirkstoff-Kompositionen besteht ferner darin, daß sie von relativ hochsubstituierter wasserlöslicher CMC ausgehen, was vor allem auch ökonomisch unvorteilhaft ist.

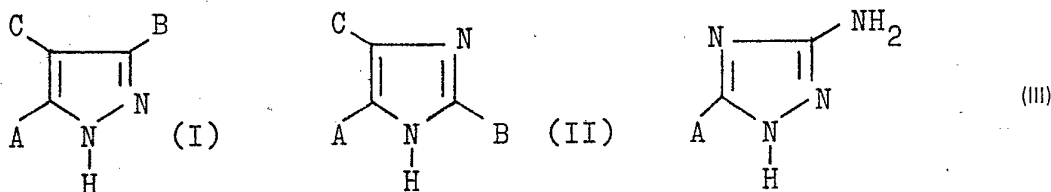
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von biologisch aktiven Wirkstoffkompositionen, das bei Verwendung billiger Ausgangsmaterialien die Herstellung von Produkten mit gesteuerter, insbesondere verzögerter, Freisetzung sowie verbesserte Lagerfähigkeit und Handhabbarkeit auch leicht flüchtiger sowie gut wasserlöslicher Wirkstoffe in technisch einfacher und ökonomisch vorteilhafter Weise auf der Basis von CMC ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die effektive Anwendbarkeit vieler niedermolekularer Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel sowie Biocide im Materialschutz ist dadurch eingeschränkt, daß sie eine zu geringe Beständigkeit gegenüber physikalischen, chemischen und biologischen Abbauvorgängen besitzen. Bisher bekannte Polymer-Wirkstoff-Kompositionen, die diese Nachteile vermindern sollen, weisen als wesentliche Mängel eine zu geringe Immobilisierung wasserlöslicher Wirkstoffe bzw. einen hohen Gehalt an Fremdstoffen sowie ökonomisch unvorteilhafte relativ aufwendige Herstellungsverfahren auf.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Wirkstoff-Kompositionen zu entwickeln, das es gestattet, flüchtige, wasserlösliche bzw. gegenüber Abbauvorgängen empfindliche Wirkstoffe unter Vermeidung aufwendiger Verfahrensschritte so in Kompositionen mit CMC als polymeren Träger einzulagern, daß eine erhöhte Beständigkeit und gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe mit einer ökonomisch günstigen Herstellbarkeit der Kompositionen sowie einem geringen Gehalt an physiologisch unbedenklichen Fremdstoffen in den Polymermaterialien verbunden sind. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man Wirkstoffe der allgemeinen Formel I, II bzw. III,



wobei A und B unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Nitrogruppen und C Wasserstoff, Halogen, Alkyl- oder Nitrogruppen bedeuten, in wäßriger Lösung mit Carboxymethylcellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 0,4 bis zum Erreichen des gewünschten Beladungszustandes in Kontakt bringt, anschließend durch Zugabe von Säure den pH-Wert im System erniedrigt, ggf. einen Flüssigkeitsüberschuß abtrennt und das Produkt bei erhöhter Temperatur trocknet. Hinsichtlich der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe haben sich als Azole vor allem 3-Methyl-pyrazol, 4-Chlor-3-methyl-pyrazol, 4-Nitro-3-methyl-pyrazol, 3,5-Dimethyl-pyrazol, 3-Amino-1,2,4-triazol und Imidazol als besonders geeignet erwiesen.

Der durchschnittliche Substitutionsgrad der erfindungsgemäß zu verwendenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der CMC soll in einem niedrigen Bereich von 0,1 bis 0,4 liegen, was zugleich ökonomisch günstig ist. Andere Einschränkungen bezüglich Qualität und äußerer Form der CMC gibt es nicht. Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist es jedoch vorteilhaft, billige CMC-Produkte einzusetzen, wie sie z.B. durch Carboxymethylierung von Regeneratcelluloseabfällen oder Halbzellstoffen erhältlich sind.

Die Behandlung der CMC mit der Wirkstofflösung erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur, jedoch können auch tiefere oder höhere Temperaturen angewandt werden. Die Behandlungszeiten können zwischen wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Das Flottenverhältnis von CMC zu wäßriger Wirkstofflösung richtet sich vor allem nach dem jeweiligen Mischaggregat. Es kann bei Verwendung geeigneter Kneten 1:1 betragen, beim Arbeiten im Rührkessel aber durchaus auch 1:100. Zur Verbesserung der Löslichkeit einiger Wirkstoffe können der wäßrigen Phase bis zu 30 Vol.-% Methanol zugesetzt werden. Die Erniedrigung des pH-Wertes wird erst vorgenommen, wenn der Wirkstoff in die CMC-Matrix eingedrungen ist, wozu 10 bis 120 min ausreichend sind. Das Ansäuern erfolgt in der Regel mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, doch können auch organische Säuren, wie z.B. Essigsäure, verwendet werden. Anschließend wird überschüssige Flüssigkeit abtrennt und die erhaltene CMC-Wirkstoff-Komposition thermisch bei 50 bis 120°C behandelt.

Bei der thermischen Behandlung wird gleichzeitig Wasser verdunstet bzw. verdampft, so daß ein trockenes Produkt resultiert. Falls erforderlich, erfolgt während des Trocknens bzw. daran anschließend noch eine Granulierung bzw. Zerkleinerung der biologisch aktiven Wirkstoffkompositionen nach bekannten Verfahren. Der Gehalt an Wirkstoff im Endprodukt kann zwischen 5–50 Ma.-% variiert werden, beträgt vorzugsweise jedoch 5–30 Ma.-% der Komposition.

Wesentlich für die Erzielung der gewünschten Produktionseigenschaften ist die teilweise Überführung der Carboxylatgruppen an der CMC in die Säureform und die anschließende thermische Behandlung. Dadurch wird die Flüchtigkeit der erfindungsgemäß zu fixierenden Wirkstoffe in starkem Maße eingeschränkt, so daß gut handhabbare, besser lagerfähige und weniger toxische Produkte resultieren. Bei der Anwendung im Boden werden die Wirkstoffe verzögert freigesetzt, wobei die CMC-Matrix als Wasserreservoir darüber hinaus zur Bodenverbesserung beiträgt.

Anhand der nachfolgend aufgeführten Beispiele soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

0,5g faserförmige Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,18, hergestellt aus Regeneratcellulose, werden bei Raumtemperatur 20 Minuten in einer wäßrigen Lösung von 2,5 ml 3-Methyl-pyrazol in 22,5 ml Wasser suspendiert und anschließend mit 6 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch der pH-Wert der Mischung auf 2 absinkt. Nach weiteren 10 Minuten Behandlungszeit wird die überschüssige Lösung abgesaugt und das Polymermaterial 200 Minuten bei 50°C getrocknet. Es wird eine CMC-3-Methyl-pyrazol-Komposition erhalten, die 28 Ma.-% 3-Methyl-pyrazol enthält und sich im Vergleich zum 3-Methyl-pyrazol in herkömmlichen Formulierungen durch verminderte Flüchtigkeit des Wirkstoffs verbunden mit verbesserter Handhabbarkeit und erhöhter Wirkeffektivität auszeichnet.

Beispiel 2

1,0g partikuläre Natrium-CMC, hergestellt aus einem partikulären Regeneratcellulosematerial, mit einem Substitutionsgrad von 0,10 wird in einer Lösung von 12,5 ml 3-Methyl-pyrazol in 12,5 ml Wasser bei Raumtemperatur 15 Minuten ohne weitere Zusätze suspendiert und anschließend nach Zugabe von 10 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 weiteren 15 Minuten behandelt. Die überschüssige Lösung wird abgetrennt und die Wirkstoffkomposition 315 Minuten bei 50°C getrocknet. Sie enthält 32,5 Ma.-% 3-Methyl-pyrazol.

Beispiel 3

1,0g partikuläre Natrium-CMC, hergestellt aus einem partikulären Regeneratcellulosematerial, mit einem Substitutionsgrad von 0,10 wird bei Raumtemperatur in einer Lösung von 5 ml 3-Methyl-pyrazol in 20 ml Wasser 15 Minuten ohne weitere Zusätze und nach Zugabe von 6 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 weiter 15 Minuten suspendiert. Man saugt die überschüssige Lösung ab und trocknet das Polymer 315 Minuten bei 50°C. Die so erhaltene Wirkstoffkomposition enthält 20,5 Ma.-% 3-Methyl-pyrazol mit einer relativen Flüchtigkeit von 0,4%/h 3-Methyl-pyrazol bei 105°C.

Beispiel 4

1,0g partikuläre Natrium-CMC, hergestellt aus einem partikulären Regeneratcellulosematerial, mit einem Substitutionsgrad von 0,10 werden bei Raumtemperatur in einer Lösung von 5 ml 3-Methyl-pyrazol in 20 ml Wasser ohne weitere Zusätze 15 Minuten suspendiert, die überschüssige Lösung wird abgesaugt und das Polymermaterial bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt enthält 22 Ma.-% 3-Methyl-pyrazol. Mit einem Wert von 3%/h 3-Methyl-pyrazol bei 105°C ist die relative Flüchtigkeit deutlich höher als beim erfindungsgemäßen Verfahren (Ausführungsbeispiel 3).

Beispiel 5

0,5g faserförmige Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,18, hergestellt aus Regeneratcellulose, werden bei Raumtemperatur in einer Lösung von 1,25g 4-Chlor-3-methyl-pyrazol in 23,75 ml Wasser und 2 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure weitere 15 Minuten suspendiert. Man trennt die überschüssige Lösung ab und trocknet das Polymermaterial 300 Minuten bei 50°C. Die gut handhabbare CMC-4-Chlor-3-methyl-pyrazol-Komposition enthält 10 Ma.-% Wirkstoff und zeichnet sich durch gute Lagerfähigkeit aus.

Beispiel 6

1,0g partikuläre Natrium-CMC (Substitutionsgrad 0,10, hergestellt aus einem partikulären Regeneratcellulosematerial) werden bei Raumtemperatur 15 Minuten in einer wäßrigen 3-Amino-1,2,4-triazol-Lösung und nach Zugabe von halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 1 weitere 8 Minuten suspendiert, anschließend abgetrennt und getrocknet.

Masse 3-Amino-1,2,4- triazol (g)	Volumen Wasser (ml)	Volumen H ₂ SO ₄ (ml)	Trocknung Zeit (min)	Temperatur (°C)	Wirkstoff- gehalt im Endprodukt (Ma.-%)
2,5	10	3	300	50	10,6
2,5	20	4	180	100	29,3
5,0	20	6	300	50	15,6

Beispiel 7

0,5g faserförmige Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,4 (hergestellt aus Fichtensulfizellstoff) werden in einer Lösung von 5,0g 3-Amino-1,2,4-triazol in 20 ml Wasser 15 Minuten und nach Zugabe von 4 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 weitere 15 Minuten suspendiert. Die überschüssige Lösung wird abgetrennt und das Polymer bei 50°C 600 Minuten getrocknet. Die CMC-3-Amino-1,2,4-triazol-Komposition enthält 52 Ma.-% Wirkstoff.

Beispiel 8

0,5g faserförmige Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,18 (hergestellt aus Regeneratcellulose) werden bei Raumtemperatur in einer Lösung von 5,0g 3-Amino-1,2,4-triazol in 20 ml Wasser 15 Minuten und nach Zugabe von 4 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 weitere 15 Minuten suspendiert. Die überschüssige Lösung wird abgetrennt und das Polymer bei 50°C 300 Minuten getrocknet. Die CMC-3-Amino-1,2,4-triazol-Komposition enthält 22 Ma.-% Wirkstoff und setzt in bidest. Wasser bei 30°C nach 30 Minuten die Hälfte des Wirkstoffes und nach 300 Minuten den Wirkstoff vollständig verzögert frei.

Beispiel 9

0,5g faserförmige Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,18 (hergestellt aus Regeneratcellulose) werden bei Raumtemperatur in einer Lösung von 5,0g 3-Amino-1,2,4-triazol in 20 ml Wasser 15 Minuten ohne weitere Zusätze suspendiert, die überschüssige Lösung wird abgetrennt und das Polymer bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt enthält 38,9 Ma.-% 3-Amino-1,2,4-triazol und setzt in bidest. Wasser bei 30°C bereits nach 5 Minuten die Hälfte des Wirkstoffes und nach 15 Minuten den Wirkstoff vollständig frei.

Im Gegensatz zu Kompositionen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden (Ausführungsbeispiel 8), ist die Wirkstofffreisetzung praktisch nicht verzögert.

Beispiel 10

0,5g Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,10 bzw. 0,18 werden bei Raumtemperatur jeweils 12 Minuten in einer Lösung von 2,4g 3,5-Dimethyl-pyrazol in 17,5 ml Wasser und 7,5 ml Ethanol und nach Zugabe von 3 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 weitere 10 Minuten suspendiert. Anschließend wird die überschüssige Lösung abgetrennt und das Polymermaterial 390 Minuten bei 50°C getrocknet. Die CMC-3,5-Dimethyl-pyrazol-Kompositionen enthalten 16,4 bzw. 23,5 Ma.-% Wirkstoff.

Beispiel 11

0,5g Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,10 werden bei Raumtemperatur 10 Minuten in einer Lösung von 1,05g 4-Nitro-3-methyl-pyrazol in 20 ml Wasser und 5 ml Ethanol und nach Zugabe von 3 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2 weitere 10 Minuten suspendiert. Anschließend wird die überschüssige Lösung abgetrennt und das Polymer 390 Minuten bei 50°C getrocknet. Die CMC-4-Nitro-3-methyl-pyrazol-Komposition enthält 27,5 Ma.-% Wirkstoff.

Beispiel 12

1,0g Natrium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,22 (hergestellt aus Fichtensulfitzellstoff) wird bei Raumtemperatur mit einer Mischung von 1,0g 3-Methyl-pyrazol und 1 ml Wasser in einem Knetter 12 Minuten und nach Zugabe von 6,5 ml Eisessig bei einem pH-Wert von 3 weitere 6 Minuten behandelt und anschließend 45 Minuten bei 120°C getrocknet. Die CMC-3-Methyl-pyrazol-Komposition enthält 17,5 Ma.-% Wirkstoff.

Beispiel 13

0,5g Ammonium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,18 (hergestellt aus Regeneratcellulose) werden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1,0g 4-Chlor-3-methyl-pyrazol in 20 ml Wasser und 5 ml Methanol 10 Minuten und nach Zugabe von 2 ml Phosphorsäure bei einem pH-Wert von 1 weitere 5 Minuten suspendiert, von überschüssiger Lösung befreit und 160 Minuten bei 80°C getrocknet. Die CMC-4-Chlor-3-methyl-pyrazol-Komposition enthält 4,5 Ma.-% Wirkstoff.

Beispiel 14

1,0g Kalium-CMC mit einem Substitutionsgrad von 0,10 (hergestellt aus einem partikulären Regeneratcellulosematerial) werden mit einer Lösung von 1,0g Imidazol in 10 ml Wasser 10 Minuten und nach Zugabe von 2 ml konzentrierter Salpetersäure bei einem pH-Wert von 1 weitere 6 Minuten suspendiert, anschließend von überschüssiger Lösung befreit und 160 Minuten bei 80°C getrocknet. Die CMC-Komposition enthält 20 Ma.-% Imidazol.