

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: A 01 N 59/26

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(11)

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

**636 502**

|                                       |                       |                 |                                                                      |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------|
| (21) Gesuchsnummer:                   | 7127/78               | (73) Inhaber:   | Dr. Werner Freyberg Chemische Fabrik,<br>Laudenbach/Bergstrasse (DE) |
| (22) Anmeldungsdatum:                 | 29.06.1978            |                 |                                                                      |
| (30) Priorität(en):                   | 01.07.1977 DE 2729887 | (72) Erfinder:  | Reiner Ehret, Weinheim (DE)<br>Werner Praxl, Rimbach (DE)            |
| (24) Patent erteilt:                  | 15.06.1983            |                 |                                                                      |
| (45) Patentschrift<br>veröffentlicht: | 15.06.1983            | (74) Vertreter: | Patentanwaltsbureau Isler & Schmid, Zürich                           |

**(54) Schädlingsbekämpfungsmittel und Verfahren zu dessen Herstellung.**

(57) Das Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an Erdalkali- und/oder Erdmetallphosphid enthält als entzündungshemmenden Zusatz mindestens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise eine gegebenenfalls mit einem aliphatischen Rest substituierte Benzol- oder Naphthalinverbindung. Dieser Zusatz verhindert die Selbstentzündung von Phosphorwasserstoff, der sich durch Hydrolyse, z.B. durch Luftfeuchtigkeit oder Feuchtigkeit des Lagergutes, wie Getreide, entwickelt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an Erdalkali- und/oder Erdmetallphosphid, dadurch gekennzeichnet, dass es als entzündungshemmenden Zusatz einen oder mehrere aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als entzündungshemmenden Zusatz einen unter Normalbedingungen flüssigen bzw. fließbaren aromatischen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt über 100 °C, insbesondere zwischen 130 °C und 180 °C, enthält.

3. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe aus einem aromatischen Kern und daran substituierten aliphatischen Resten bestehen.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Kern ein Benzolkern oder Naphthalinkern ist.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Patentanspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Reste, vorzugsweise gesättigte, gegebenenfalls verzweigte Alkylreste sind, insbesondere Methyl-, Äthyl-, Propyl- und/oder Isopropylgruppen sind.

6. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Kern mindestens mit 2 bis 4, insbesondere mit 2 bis 3 aliphatischen Resten substituiert ist.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Mengen von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 5%, bezogen auf das Phosphid, eingesetzt werden.

8. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe adsorptiv an ein Trägermaterial gebunden sind.

9. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis aromatischer Kohlenwasserstoff/Trägerstoff zwischen 3:1 und 1:3, vorzugsweise bei 2:1 liegt.

10. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 40 bis 80% Metallphosphid, 15 bis 55% Tablettierungsmittel, vorzugsweise Harnstoff und/oder Ammoniumcarbaminat und 1 bis 5% an aromatischem Kohlenwasserstoff enthält.

11. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Zusatz von hydrophobem Material, insbesondere Paraffinen, Stearaten, Silikonen hydrophobiert ist.

12. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein die Hydrolyse regelndes, wasserlösliches Bindemittel enthält.

13. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel Polyäthylenoxide mit einem Molekulargewicht zwischen 4000 und 20 000 Polyvinylpyrrolidon, vinylpyrrolidonhaltige, wasserlösliche Mischpolymerisate, Alginate, Dextrine, Gelatine oder Celluloseäther sind.

14. Schädlingsbekämpfungsmittel nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form von Presskörpern bzw. in Beuteln, Bändern oder Strips vorliegt.

15. Verfahren zur Herstellung eines Schädlingsbekämpfungsmittels nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere entzündungshemmende Zusätze mit Erdalkali- und/oder Erdmetallphosphid vermischt.

16. Verfahren nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach Patentanspruch 15 erhaltene Gemisch durch Aufbringen eines Bindemittels granuliert, wobei das Gemisch gegebenenfalls einen porösen Träger und/oder weitere Zusatzstoffe enthält und das Metallphosphid gegebenenfalls hydrophobiert ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an Erdalkali- und/oder Erdmetallphosphid, insbesondere ein solches, welches durch Zusatz bestimmter Stoffe sicher zu handhaben ist und durch Hydrolyse Phosphorwasserstoff entwickelt, welcher keine Neigung zur Selbstentzündung aufweist.

Zur Bekämpfung von Vorratsschädlingen und unerwünschten Nagetieren werden heute in ganz erheblichem Masse Mittel eingesetzt, die unter dem Einfluss von Luft- bzw. Getreidefeuchtigkeit hochwirksamen Phosphorwasserstoff entwickeln. Als besonders geeignet haben sich Mittel mit einem Gehalt an Erdalkali- und Erdmetallphosphiden erwiesen, wobei Phosphide des Calciums, Magnesiums und Aluminiums bevorzugt eingesetzt werden.

Die Neigung des Phosphorwasserstoffs zur Selbstentzündung erfordert besondere Massnahmen, um eine weitgehend gefahrlose Anwendung zu sichern. Das erfolgte bisher durch die Regelung der Bildungsgeschwindigkeit des Phosphorwasserstoffs und/oder Unterdrückung seiner Selbstentzündungsneigung.

Um dies zu erreichen, wurden verschiedene Wege beschritten. Es ist bekannt, phosphidhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel in speziellen, wasserdichten, jedoch gas- und feuchtigkeitsdurchlässigen Verpackungen zur Anwendung zu bringen. Diese Lösung hat sich in der Praxis nur bei bestimmten Einsatzgebieten bewährt.

Nach anderen bekannten Verfahren werden Phosphidpartikel bzw. -Partikelgruppen mit wasserabweisenden Stoffen hydrophobiert. Vorgesehen sind hierfür z. B. Paraffine, Wachse, Stearate, Silikone und Kunstharze. Weiterhin ist bekannt, das Phosphid in Kunststoffe einzubetten.

Diese Verfahren sollen durch Regelung der Bildungsgeschwindigkeit des Phosphins die Entstehung selbstentzündlicher Phosphin-Luftgemische verhindern. Liegt das Phosphid gemäss den genannten bekannten Verfahren in hydrophobierter Form vor, ist oft eine Beeinflussung der Hydrolyse gegeben, ein ausreichender Schutz gegen Selbstentzündung des entstehenden Phosphins ist dagegen nicht gewährleistet.

Es ist weiter bekannt, aus diesen Gründen die Selbstentzündungsneigung des Phosphins durch Zusatz thermisch leicht zersetzlicher Substanzen zu unterdrücken. Bevorzugt werden solche, die CO<sub>2</sub> und teilweise NH<sub>3</sub> abspalten, z. B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat, insbesondere Ammoniumcarbaminat. Auch ist bekannt, den Phosphiden bestimmte, leicht flüchtige, organische Substanzen beizumischen, deren Verdunstungskälte die Phosphidteilchen mit einer Kältezone umgeben, um somit einen Wärmestau, der zur Zündung des Phosphins führen kann, zu vermeiden.

Einen zuverlässigen Schutz vor einer Selbstentzündung des Phosphorwasserstoffs und eine dadurch sichere Handhabung der Phosphide ist jedoch durch diese Massnahme nicht gegeben. Es liegt in der Natur eines thermisch leicht zersetzlichen bzw. leicht flüchtigen Stoffes, dass seine Wirkungsdauer zeitlich begrenzt ist, besonders dann, wenn das

auf diese Art geschützte Phosphid bei höheren Temperaturen angewendet wird. Da die Bildung des Phosphorwasserstoffs exotherm verläuft, ist eine solche Temperaturerhöhung auch in klimatisch gemässigten Zonen nicht auszuschliessen.

Eine neuere Veröffentlichung empfiehlt, den Phosphiden sauerstoff- bzw. stickstoffhaltige organische Substanzen zuzusetzen, die eine Inhibition der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs bewirken sollen.

Praktische Versuche haben jedoch gezeigt, dass die empfohlenen Inhibitoren keine ausreichende Wirkung zeigen. Ein nicht geringer Teil der vorgeschlagenen Substanzen scheiden zudem aus toxikologischen Gründen vom Einsatz in der Praxis aus oder sind schwer zugänglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, phosphidhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel zu ermöglichen, welche in der Praxis – auch bei klimatisch schwierigen Bedingungen – gefahrlos anzuwenden sind und bei denen auch weitere Nachteile der entsprechenden Präparate nach dem Stand der Technik nicht gegeben sind. Gegenstand der Erfindung ist ein Schädlingsbekämpfungsmittel mit einem Gehalt an Erdalkali- und/oder Erdmetallphosphid, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es als entzündungshemmenden Zusatz mindestens einen aromatischen Kohlenwasserstoff enthält.

Nach einer speziellen Ausführungsform der Erfindung wird als aromatischer Kohlenwasserstoff ein vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssiger bzw. fließbarer Kohlenwasserstoff angewendet, dessen Siedepunkt zwischen etwa 130 °C und 180 °C liegt.

Beispiele solcher als entzündungshemmende Zusätze verwendbare Kohlenwasserstoffe sind substituierte Benzol- oder Naphthalinverbindungen. Dabei sind die Substituenten, insbesondere vorzugsweise gesättigte, ggf. verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Es sind als Substituenten des Benzolkerns vorzugsweise bis zu 5 Alkylsubstituenten anwesend, während ein Naphthalinkern vorzugsweise bis zu 3 Alkylsubstituenten aufweist.

Als Alkylsubstituenten kommen in Betracht, der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl- und i-Butyl-Rest, sofern es sich bei den Substituenten um gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen handelt.

Als verwendbare Verbindungen mit ungesättigten Substituenten seien als Beispiele genannt: Styrol, Propenylbenzol, Allylbenzol, i-Propenylbenzol, Methylstyrol, Butenylbenzol, Methylpropenylbenzol, Trimethylstyrole.

Als entzündungshemmende Zusätze bevorzugt werden beispielsweise Mesytilen (1,3,5-Trimethylbenzol), Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol), 1,3-Diäthylbenzol sowie p-Cymol (1-Isopropyl-4-methylbenzol). Selbstverständlich können sämtliche genannte Substanzen in reiner Form oder auch als Isomerengemisch eingesetzt werden. Die erfindungsgemäss verwendeten Kohlenwasserstoffe werden den Phosphiden, vorzugsweise in an sich bekannter Weise adsorptiv an ein Trägermittel gebunden, zugemischt. Solche Trägermaterialien sind z.B. hochdisperse Kieselsäuren, Molekularsiebe und Aluminiumoxide. Sie sind inert und dienen lediglich als Depot- und Reglersubstanz für den entzündungshemmenden Zusatz. Wie festgestellt wurde, genügt in der Regel ein Zusatz von etwa 1 bis 5% entzündungshemmendem Zusatz, bezogen auf das Phosphid. Nach inniger Vermischung mit den entzündungshemmenden Zusätzen und sonstigen üblichen Zusatzstoffen sind die Phosphide direkt applizierbar. Sie können auch – evtl. nach Zusatz geeigneter Hilfsstoffe – in Granulat- oder Tablettenform eingesetzt werden. Ein zusätzlicher interessanter Aspekt ist dabei, dass einige entzündungshemmende Zusätze gleichzeitig die

Funktion des Lösungsmittels für bestimmte Granulierhilfsmittel übernehmen können.

Die erfindungsgemässen verwendeten entzündungshemmenden Zusätze sind allgemein toxikologisch unbedenklich. Ihre Anwendung wirft daher keine besonderen Rückstandsprobleme auf. Sie ermöglichen eine ungefährliche Herstellung, Lagerung und Applikation der phosphidhaltigen Schädlingsbekämpfungsmittel. Eine besondere Hydrophobierung des Phosphids ist nicht unbedingt erforderlich; mit den erfindungsgemässen Formulierungen können wichtige neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf eine kurze Durchgasungsdauer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des oben beschriebenen Schädlingsbekämpfungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man den bzw. die entzündungshemmenden Zusätze vorzugsweise mit einem porösen Trägerstoff aufnimmt und mit dem ggf. hydrophobierten Metallphosphid und gegebenenfalls anderen Zusatzstoffen vermischt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Herstellung des Schädlingsbekämpfungsmittels wird das eben genannte Gemisch durch Aufbringen eines Bindemittels granuliert.

Zur Beurteilung der Wirkung des entzündungshemmenden Zusatzes der erfindungsgemässen Substanzen wurden Presskörper aus Phosphid, adsorbiertem entzündungshemmendem Zusatz, Harnstoff als Presshilfe und zum Teil mit Hydrophobierungsmittel hergestellt und diese unter verschiedenen Bedingungen gelagert und dem Einfluss der Luft- und Getreidefeuchtigkeit ausgesetzt bzw. mit flüssigem Wasser behandelt. Dabei zeigte sich, dass die beschriebenen entzündungshemmenden Zusätze ihren Zweck in jedem Fall erfüllten, während Vergleichsversuche ohne entzündungshemmende Zusätze häufig zu Zündungen führten. Besonders hervorzuheben ist, dass die durch die entzündungshemmenden Zusätze geschützten Tabletten auch nach längerer Anlagungszeit beim anschliessenden Behandeln mit Wasser nicht zündeten.

Die erfindungsgemässen Schädlingsbekämpfungsmittel kommen vorzugsweise in Form von Presskörpern bzw. in Beuteln, Bändern oder Strips in an sich bekannter Weise zur Anwendung.

#### Beispiel 1

140 Teile techn. Aluminiumphosphid wurden durch Zumischen von 8 Teilen Hartparaffin hydrophobiert.

Zu 74 Teilen dieses hydrophobierten Phosphids wurden 2 Teile 1-Methyl-4-isopropylbenzol, welches adsorptiv an 1 Teil hochdisperse Kieselsäure gebunden ist, sowie 23 Teile Harnstoff gegeben und intensiv gemischt.

Die restlichen 74 Teile des hydrophobierten Phosphids wurden nur mit 26 Teilen Harnstoff vermischt.

Aus beiden Ansätzen wurden anschliessend Tabletten à 3 g hergestellt.

Um die Wirkung des entzündungshemmenden Zusatzes zu prüfen, wurden beide Tablettenarten zwei gleichartigen Tests unterworfen:

- Jeweils 10 dieser Tabletten wurden in einem 400-ml-Behälter mit je 5 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit entzündete sich der aus den Tabletten ohne entzündungshemmenden Zusatz entwickelte Phosphorwasserstoff, während bei den Tabletten, die den entzündungshemmenden Zusatz enthielten, keine Zündung beobachtet wurde.
- In einem anderen Versuch wurden jeweils 20 Tabletten in ein dicht schliessendes Tablettenröhrchen gegeben und einem Lagerversuch bei 70 °C unterworfen. Nach 1 Tag Lagerzeit erfolgte in den Röhrchen ohne entzündungs-

hemmenden Zusatz eine Zündung, wogegen in den Röhrchen, die die erfindungsgemässen Tabletten enthielten, keine Entzündung beobachtet werden konnte.

#### Beispiel 2

74 Teile eines nach Beispiel 1 hydrophobierten Phosphids wurden nach Zusatz von 20 Teilen Harnstoff und 6 Teilen eines Gemisches von 1,3,5-Trimethylbenzol und hochdisperser Kieselsäure im Verhältnis 4:2 und intensiver Mischung zu Formkörpern von 3 g mit einem Durchmesser von 18 mm verpresst.

Diese Tabletten wurden mit einem unter dem Namen «Phostoxin» handelsüblichen Phosphidpräparat, welches ebenfalls in Tablettenform mit ähnlichen Abmessungen und gleichem Gewicht vorliegt, verglichen.

Jeweils 10 Tabletten wurden hierzu in einem 250 ml fassenden Becherglas 3 Stunden bei 30 °C angasen gelassen. Danach wurde in jedes Becherglas 15 ml Wasser gegeben.

Dieser Versuch wurde jeweils dreimal durchgeführt.

Während bei den mit dem entzündungshemmenden Zusatz geschützten Tabletten in keinem Fall eine Entzündung zu beobachten war, erfolgte bei den «Phostoxin»-Tabletten in zwei Fällen eine Zündung.

#### Beispiel 3

70 Teile technisches Magnesiumphosphid, 15 Teile Harnstoff und 10 Teile Ammoniumstearat wurden mit 5 Teilen ei-

4

nes Gemisches von 1,2,4-Trimethylbenzol und hochdisperser Kieselsäure im Verhältnis 4:2 vermischt und zu Formkörpern à 3 g verpresst.

5 Zum Vergleich wurden entsprechende Tabletten ohne entzündungshemmenden Zusatz mit der Zusammensetzung 70 Teile Magnesiumphosphid, 20 Teile Harnstoff und 10 Teile Ammoniumstearat hergestellt. Jeweils 10 Tabletten wurden in einem 400 ml fassenden Becherglas mit 30 ml Wasser übergossen.

10 Während sich in dem Becherglas, welches die den entzündungshemmenden Zusatz nicht enthaltenden Tabletten enthielt nach kurzer Zeit eine heftige Zündung ereignete, trat bei den erfindungsgemässen Tabletten keine Selbstentzündung auf.

15

#### Beispiel 4

70 Teile technisches Aluminiumphosphid, 24 Teile Harnstoff und 3 Teile 1,3,5-Trimethylbenzol wurden gemischt und mit 30 Teilen einer 10%igen Lösung aus Polyvinylpyrrolidin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  granuliert.

20 Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Granulat entwickelt beim Zusammenbringen mit Wasser bzw. unter dem hydrolytischen Einfluss der Luftfeuchtigkeit Phosphin, welches keine Neigung zur Selbstentzündung aufweist. Die Rückstände des Granulats können nach der Ausgasung auf einfache Weise mit Wasser vollständig benetzt und beseitigt werden.

25