



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 489

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 25/10

A 01 N 25/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

34

(1)	AP A 01 N/ 2395 452	(22)	03.05.82	(44)	21.09.83
(2)	259.760	(32)	01.05.81	(33)	US

- 1) siehe (73)
1) PETERSON, R. F.; MITCHELL, BERTHA E.; QUINT, ROBERT J.; US;
1) UNIROYAL INC., NEW YORK, US
1) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN), 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) PESTIZIDE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Die Erfindung betrifft eine pestizide Zusammensetzung für die Bekämpfung von Schadinsekten in landwirtschaftlichen Kulturen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Formulierungen, die das Insektizid bis kurz vor dem Erreichen der Schlupftemperatur der Insektenlarven zurückhalten und die das Insektizid bei Eintreten der Schlupftemperatur freisetzen. Erfindungsgemäß besteht die Zusammensetzung aus (A) einem Pestizid und (B) einem Polymer, in welchem das genannte Pestizid dispergiert vorliegt, wobei das genannte Polymer eine Kristallinität von 0...30% und eine effektive Glasumwandlungstemperatur von -15...50°C aufweist und das Masseverhältnis von (B):(A) von 40/60 bis 99/1 reicht.

239545 2

Berlin, den 26. 11. 82

AP A 01 N/239 545/2

60 797 18

Pestizide Zusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine pestizide Zusammensetzung sowie auf ein Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Mittel zur Gewährleistung eines wirkungsvolleren Einsatzes eines Schädlingsbekämpfungsmittels gegen Schad-erreger (beispielsweise Insekten, Larven, Unkräuter, Pilze usw.), die im Boden aktiv sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, das Larvenstadium von Schadinsekten, wie etwa von *Diabrotica* spp. dadurch zu bekämpfen, daß in mög-lichster Übereinstimmung mit der Schlupfzeit der Eier - häufig zur Aussaatzeit - ein Insektizid-Band auszubringen ist. Zu den wichtigsten Schaderregern, die auf diese Weise bekämpft werden können, gehören *Diabrotica longivornis* (Say), *Diabrotica Undecimpunctata howardi* (Barbar) und *Diabrotica virgifera* (Le Conte). Von weiterer Bedeutung sind die Kleine Kohlflye (*Hylemyia brassicae*); die Boh-nenflye (*Hylemyia cilicrura*); die Zwiebelflye (*Hylemyia antiqua*), *Tatanoos myopaeformis*, *Meromyza americana*, die Große Kohlflye (*Hylemyia floralis*), der Mais-Drahtwurm (*Melanotus cribulosus* oder *fissilis*), *Melanotus oregonensis* (Le Conte), der Baumwoll-Drahtwurm (*Horistonotus uhlerii*), der Weizen-Drahtwurm (*Agriotes mancus*), der Falsche Draht-wurm (*Elodes suturalis*), *Limonius subauratus* (Le Conte), *Limonius infuscatus*, *Limonius canus*, *Limonius californicus*, Larven der Möhrenflye (*Psila rosae*), Larven des Japan-

239545 2

AP A 01 N/239 545/2
60 797 18

- 2 -

käfers (*Popillia japonica*), *Agonoderus lecontei*, Larven der Getreidegallmücke (Hessenfliege, *Mayetiola destructor*), *Lissorhoptus oryzophilus*, sowie die Larven des Junikäfers (*Phyllophaga rugosa*), die gewöhnlich als Weiße Maden bezeichnet werden.

Zu den Kulturarten, die vor diesen Insekten geschützt werden können, gehören Rüben, Mais, Baumwolle, Erdnüsse, Kartoffeln, Reis, Sorghum, Zuckerrüben und andere Getreide.

Die gegenwärtigen Einsatzformen für die verwendeten Insektizide sind im wesentlichen im Boden nicht persistent. Diese biologische Abbaubarkeit ist insofern ein Nachteil, als sie den Einsatz großer Überschüsse an Insektizid zur Aussaatzeit (wenn der Boden kalt ist) erfordert, damit der Anwender sicher sein kann, daß beim Schlüpfen der Erreger (zu jener Zeit ist die Bodentemperatur wesentlich höher) eine pestizid wirksame Menge des Insektizids im Boden vorhanden ist.

Die vorgenannten Überlegungen können auch auf Herbizide angewandt werden. Gegenwärtig werden viele Herbizide zum Zeitpunkt der Saatbettbereitung eingebracht; sie müssen unverzüglich in den Boden eingearbeitet werden, um Wirkstoffverluste auf Grund der flüchtigen Natur des Herbizids zu vermindern. Die Ausbringung erfolgt relativ frühzeitig im Frühjahr, zu einer Zeit also, in der die Bodentemperatur beträchtlich unter jener Temperatur liegt, bei der die zu bekämpfenden Unkräuter keimen werden. Sind diese Herbizide einmal in den Boden eingearbeitet, dann beginnt unverzüg-

239545 2 - 3 -

lich deren Abbau oder Verflüchtigung, d. h., sie werden daher dann, wenn der Boden die zum Keimen der Unkräuter erforderlichen Temperaturbereiche aufweist, in verminderter Konzentration vorliegen.

In gemäßigten Klimaten erwärmt sich der Boden im Frühjahr nur sehr allmählich. Meßwerte der Bodentemperatur in 4 Zoll (ca. 10 cm) Bodentiefe auf unbewachsenen Feldern werden vom Nationalen Wetterdienst aufgenommen und im wöchentlichen Wetter- und Kulturpflanzenbericht, einer periodisch erscheinenden Publikation des US-Verkehrsministeriums veröffentlicht. Diese Meßwerte zeigen, daß die Frühjahrserwärmung ein sehr langsamer Prozeß ist und daß sie durch einen kurzen Einbruch von warmem Wetter nur kaum beeinflusst wird. Der Anstieg der Bodentemperatur bleibt in der Tat beträchtlich hinter dem Anstieg der durchschnittlichen Lufttemperatur zurück und bewirkt in großem Maße ein "Glattstreichen" der täglichen Temperaturvariation. Die vorliegende Erfindung macht sich dieses Phänomen zunutze.

Die Aktivität der Bodenlebewesen steht in enger Beziehung zur Bodentemperatur. Weizen kann sich beispielsweise bei etwa 5 °C entwickeln, Mais und Sorghum entwickeln sich bei etwa 12 °C, Baumwolle und Sojabohnen können sich bei etwa 21 °C entwickeln, wie dies im vorerwähnten wöchentlichen Wetter- und Kulturpflanzen-Bericht beschrieben wird. Die diese Kulturarten beeinträchtigenden Bodeninsekten schlüpfen bei Temperaturen von einigen Grad über der Keimtemperatur jener Pflanzen aus den Eiern in das Larvenstadium; die meisten Larven von *Diabrotica* ssp. schlüpfen beispielsweise also, wenn die Bodentemperatur 18 ... 19 °C erreicht.

239545 2

- 4 -

Ziel der Erfindung

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, gegen Bodenschaderreger wirksame Formulierungen von Insektiziden zu vermitteln, die das Insektizid bis kurz vor dem Zeitpunkt des Erreichens der Schlüpftemperatur der Insektenlarven zurückhalten und die das Insektizid bei Eintreten der Schlüpftemperaturen freisetzen. Eine derartige Formulierung soll das Insektizid vor dem Freisetzen in den Boden vor dem Abbau schützen und somit den Einsatz geringerer Pestizid-Aufwandmengen ermöglichen, als dies derzeit der Fall ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Herbizid-Formulierungen zur Verfügung zu stellen, die das Herbizid bis zum Erreichen der Unkraut-Keimungstemperatur zurückhalten und es dann beim Vorliegen dieser Temperatur freisetzen.

Erfindungsgemäß wird eine pestizide Zusammensetzung zur Verfügung gestellt, bei welcher das Pestizid in einem polymeren Material dispergiert vorliegt, wobei das polymere Material eine Glasumwandlungstemperatur von $-15 \dots 50^{\circ}\text{C}$ aufweist.

Erfindungsgemäß besteht die Zusammensetzung aus

- (A) einem Pestizid und
- (B) einem Polymer, in welchem das Pestizid dispergiert vorliegt,

239545 2 - 5 -

wobei das Masseverhältnis von (B) : (A) von 40/60 bis 99/1 reicht.

Weiterhin werden erfindungsgemäß Herbizid-Formulierungen zur Verfügung gestellt, die nicht sofort in den Boden eingearbeitet werden müssen. Obwohl eine Einarbeitung noch immer erforderlich ist, ermöglicht doch das wahlweise Hinauszögern um einige Tage dem Anwender eine Flexibilität, die er gegenwärtig noch nicht in Anspruch nehmen kann.

Die Prinzipien der vorliegenden Erfindung können dazu genutzt werden, ein Fungizid oder Nematizid oder Fumigant bei jener Bodentemperatur in den Boden zu bringen, bei der eine bestimmte pilzliche Erkrankung oder ein bestimmter pilzlicher Schaderreger aktiv wird. Ähnlicherweise besteht ein weiterer Gegenstand der Erfindung darin, Wachstumsregulatoren, Spurenelemente oder Düngemittel zum geeigneten Wachstumsstadium an die Pflanze heranzubringen. Weitere Nutzenanwendungen der Erfindung werden sich dem Fachmann aus der vorliegenden Offenlegungsschrift offenbaren.

Zu den in der Praxis der vorliegenden Erfindung besonders geeigneten Schädlingsbekämpfungsmitteln gehören jene, die eine verhältnismäßig geringe Persistenz im Boden zeigen und die daher aus dem Umstand der Freisetzung bei der geeigneten Bodentemperatur Nutzen ziehen. Folglich eignen sich die stärker biologisch abbaubaren Agenzien wie etwa Organophosphat- und Karbamat-Insektizide insbesondere für die erfindungsgemäße temperaturkontrolliert freisetzende Formulierung. Desgleichen eignen sich die stärker flüchtigen

239545 2 - 6 -

Stoffe wie etwa Trifluralin im Rahmen der Erfindung in besonderem Maße.

Ein weiteres Merkmal der speziell im Rahmen dieser Erfindung geeigneten Stoffe besteht darin, daß sie ihre Wirksamkeit bei Einbringung in den Boden entfalten; dies im Unterschied zu Stoffen, die lediglich bei Ausbringung auf pflanzliche Blattflächen aktiv werden.

Eine Liste von Stoffen, die in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, beinhaltet, aber ist nicht begrenzt auf:

Insektizide Organophosphat-Insektizide: Phorat, Terbufos, Chlorpyrifos, Isufenphos, Azinphos-Methyl, Azinphos-Ethyl, Moncrotphos, Fenthion, Phoxim, Chlorphoxim, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Phospholan, Fensulfothion, Diazinon, Dimethoat, Disulfolon, Fonofos, Etrimfos, Demeton, Demeton-S-Methyl, Oxydemeton-Methyl, Fosthienan-Pirimphosethyl, Prothoat, Thionazin; Karbamat-Insektizide: Carbofuran, Bendiocarb, Aldecarb;

Andere Insektizide: Butocarboxim.

Herbizide Dinitroanilin-Herbizide: Benefin, Dinitramin, Ethafluralin, Fluchloralin, Isopropalin, Pendimethalin, Profluralin und Trifluralin;

Thiokarbamate-Herbizide: Butylat, CDEO, Cycloat, Diallat, EPTC, Pebulat, Triallat, Vernolat;

Karbamate-Herbizide: Chlorpropham, Propham;

Urazil-Herbizide: Bromacil, Lenacil, Terbacil;

Amid-Herbizide: Bensulid, CDAA, Diphenamid, Napropamid;

239545 2 - 7 -

Azetenilid-Herbizide: Alachlor, Butachlor, Metolachlor, Propachlor;

Triazin-Herbizide: Metribuzin;

Phenoxy-Herbizide: 2,4-D, 2,4-DP, 2,4,5-T, Dalapon, MCPA.

Fungizide Dikarboximid-Fungizide: Captan, Folpet, Captafol;

Oxathiin-Fungizide: Carboxin, Oxycarboxin;

Benzimidazol-Fungizide: Benomyl, Thiophanat, Thiabendazol.

Nematizide und Fumigants, die oben nicht erwähnt wurden:

Ethylen-dibromid, Dibromchlorpropan, Methylbromid, Metam-Natrium, Dazomet.

Die Gegenstände der vorliegenden Erfindung werden durch Vermischen eines Pestizids mit einem Polymer niedriger Kristallinität hergestellt, dessen Glasumwandlungstemperatur (T_g) nahe jener Temperatur liegt, bei der die Freisetzung erwünscht ist.

Die Glasumwandlungstemperatur eines Polymers ist die Temperatur des "Anfanges einer extensiven Molekularbewegung" (F. W. Billmeyer, Principles of Polymer Science, 2. Ausgabe, Seite 209). Unterhalb dieser Temperatur ist ein Polymer in seinen Eigenschaften hart, spröde und glasähnlich; oberhalb dieser Temperatur ist es weich, deformierbar und gummiähnlich in seinen Eigenschaften. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist von Interesse, daß die Diffusionsgeschwindigkeit durch ein Polymer dazu neigt, sich umgekehrt proportional zu seiner Härte zu verhalten; folglich wird ein in einem Polymer dispergiertes Pestizid unterhalb der Glasumwandlungstemperatur des Polymers eine langsame

239545 2 - 8 -

Diffusionsgeschwindigkeit zeigen, oberhalb der Polymer-Glasumwandlungstemperatur wird es eine schnellere Diffusionsgeschwindigkeit zeigen. Mit anderen Worten: unterhalb der Glasumwandlungstemperatur wird ein Pestizid vorwiegend innerhalb des Polymers verbleiben, oberhalb der Glasumwandlungstemperatur wird es in den Boden freigesetzt werden.

Die Diffusionsgeschwindigkeit verhält sich auch proportional zum Quadrat der zurückzulegenden Entfernung. Die Pestizid-in-Polymer-Dispersion wird daher geeigneterweise in Teilchen einer solchen Größe hergestellt, daß es unterhalb der Glasumwandlungstemperatur zu keiner nennenswerten Freisetzung kommen wird, daß es jedoch oberhalb der Glasumwandlungstemperatur zu einer relativ raschen Freisetzung kommt.

Es sei vermerkt, daß es sich bei der Glasumwandlung nicht um eine scharfe Trennung handelt; d. h., eine gewisse Diffusion wird auch unterhalb der Glasumwandlungstemperatur auftreten, bei Erreichen der Glasumwandlungstemperatur wird die Diffusionsgeschwindigkeit zunehmen. Die Glasumwandlungstemperatur ist jene Temperatur, bei der sich die Diffusionsgeschwindigkeit am raschesten ändert. Es sei auch vermerkt, daß ein kompatibler Weichmacher die effektive Glasumwandlungstemperatur eines Polymers zu senken vermag. In dem Maße, indem einige der aktiven Bestandteile auch als Weichmacher zu wirken imstande sind, in dem Maße wird die effektive Glasumwandlungstemperatur der finalen Verbindung auch durch die Glasumwandlungstemperatur sämtlicher Komponenten beeinflußt werden; es kann also sich erforderlich machen, die endgültige Glasumwandlungstemperatur durch Standardtechniken wie etwa die Differential-Thermalanalyse oder durch Verwendung eines Torsionspendels zu bestimmen.

239545 2 - - 9 -

Desgleichen kann diesem System ein Füllstoff zugesetzt werden, ohne daß dadurch das grundlegende Wesen der vorliegenden Erfindung verändert wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist jegliches Polymer von verhältnismäßig geringer Kristallinität geeignet, dessen Glasumwandlungstemperatur sich in dem gewünschten Bereich befindet. Die Vorbedingung der "geringen Kristallinität" wird gemacht, da ein in hohem Maße kristallines Polymer selbst oberhalb seiner Glasumwandlungstemperatur von verhältnismäßig großer Härte sein würde; folglich würde seine Diffusionsgeschwindigkeit oberhalb seiner Glasumwandlungstemperatur keinen starken Anstieg zeigen. Eine maximale Kristallinität von etwa 30 % (beispielsweise mittels Röntgenstrahlanalyse nachgewiesen) ist akzeptabel; ein im wesentlichen amorphes Polymer wird indes zu bevorzugen sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind darüber hinaus auch Mischungen von Polymeren verwendbar, deren Glasumwandlungstemperaturen in dem gewünschten Bereich liegen.

Ein spezieller Vorteil wird indes wahrgenommen, wenn das Polymer durch Emulsionspolymerisation hergestellt wurde. In diesem Fall kann das Pestizid (wie auch gegebenenfalls der Füllstoff und der Weichmacher) unter Verrühren direkt dem Polymer-Latex zugesetzt werden, worauf der Polymer-latex unter Anwendung der dem Polymerchemiker wohlbekannten Methoden wie etwa durch Zusetzen von multivalenten Kationen, Wärme usw. koaguliert wird. Der koagulierte Latex enthält dann eine Dispersion des Pestizids im Polymer, er kann sodann ohne weiteres Vermischen getrocknet und auf die geeignete Teilchengröße vermahlen werden.

239545 2 - 10 -

Cardarelli und Neff beschreiben im US-PS 3 639 583 eine vulkanisierte Elastomer-Zusammensetzung mit einer niedrigen, gesteuerten und maßgeschneiderten Giftstoff-Freisetzung zur Erreichung einer verlängerten biologischen Wirksamkeit. Die in diesem Patent beschriebenen Elastomere zeigen einen Bereich der Glasumwandlungstemperatur von etwa -110°C (cis-Polybutadien) bis -13°C (52 % Akrylnitril, 48 % Butadien-Kopolymer), die Freisetzung erfolgt laut Angabe der Patentanmelder durch einen von der aktuellen Löslichkeit des Pestizids im Elastomer ausgehenden "Diffusions-Auflösungs"-Mechanismus. Dieses Patent berührt die vorliegende Erfindung nicht, da wir - wie dies weiter unten diskutiert und in den Ausführungsbeispielen dargelegt werden wird - herausgefunden haben, daß es sich bei den am meisten geeigneten Polymeren um jene handelt, in denen das Pestizid am wenigsten löslich ist. An anderer Stelle beschreibt Cardarelli im US-PS 3 417 181 die Verwendung von vulkanisierten Elastomeren zur gesteuerten Freisetzung von Pestiziden in Wasser etwa im Sinne des Abtötens von durch Wasser hervorgebrachten oder durch Wasser getragenen krankheitsübertragenden Organismen. Die in diesem Patent beschriebenen Elastomere weisen ebenfalls Glasumwandlungstemperaturen auf, die deutlich unterhalb jenes Bereiches liegen, der im Rahmen der vorliegenden Erfindung von Interesse ist. Andere Patente wie etwa das US-PS 3 851 053 nach Cardarelli beschreiben keine bzw. nehmen keinen Bezug auf Polymere mit Glasumwandlungstemperaturen über -20°C hinaus.

Pestizide sind auch in Plaste inkorporiert worden, d. h. in Polymere, die beträchtlich unterhalb ihrer Glasumwandlungstemperatur liegen. So beschreibt beispielsweise das US-PS

239545 2 - 11 -

3 864 468 nach Kydonieus das Einbauen von Insektiziden in ein Plast-"Reservoir" zwecks Erzielung einer verlängerten Nachwirkung. F. W. Harris führt in Tabelle I eines Übersichtberichtes, der 1976 anlässlich des Symposiums über gesteuerte Pestizid-Freisetzung veröffentlicht wurde, zahlreiche Plaststoffe auf, die als "Reservoirs" für Pestizide verwendet worden sind und welche sämtlich Glasumwandlungstemperaturen von über 50 °C haben.

Obwohl im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedes Polymer verwendet werden kann, dessen Glasumwandlungstemperatur im erwünschten Bereich liegt, so sollte doch die Polymer-Pestizid-Kombination für jedes System optimiert werden. Das heißt, daß jegliches Pestizid, welches erfindungsgemäß in einem Polymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von (beispielsweise) 20 °C dispergiert ist, eine beträchtliche Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen wird, wenn die Glasumwandlung erfolgt ist. Die Freisetzungsgeschwindigkeit oberhalb der Glasumwandlungstemperatur (und somit die Differenz der Freisetzungsgeschwindigkeiten nach Passieren der Glasumwandlungstemperatur) wird für jene Polymere am größten sein, in denen das Pestizid am wenigsten löslich ist.

Handelt es sich bei dem Pestizid um eine Flüssigkeit, dann kann seine Löslichkeit im Polymer direkt gemessen werden. Handelt es sich bei dem Pestizid um einen Feststoff, dann kann seine Löslichkeit im Polymer dadurch ermittelt werden, indem die Löslichkeit des Polymers in einem Lösungsmittel festgestellt wird, in welchem das Pestizid verhältnismäßig löslich ist. Wie aus den Ausführungsbeispielen der vorlie-

239545 2 - 12 -

genden Erfindung hervorgehen wird, handelt es sich bei den am meisten bevorzugten Polymeren um jene, in denen das Pestizid (oder ein gutes Lösungsmittel für das Pestizid) am wenigsten löslich ist.

Kanakkanatt hat Gleichungen abgeleitet, welche die Wirkung verschiedener Parameter auf die Freisetzungsgeschwindigkeit von Organotin-Molluskiziden aus Elastomeren in Beziehung setzen. Seine Gleichungen, soweit sie bei Cardarelli, "Controlled Released Pesticide Formulation" (CRC Press, 1976) Seite 65, aufgeführt sind, sagen einen langsamen Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit ansteigender Temperatur voraus, sie sagen indes keine rasche Veränderung der Diffusionsgeschwindigkeit im Bereich der Polymer-Glasumwandlungstemperatur voraus. Kanakkanatt äußert sich in der Tat anderslautend gegenüber der vorliegenden Erfindung, indem er zum Ausdruck bringt, daß " ... für Werte von $T - T_g$ unterhalb von 65 keine nennenswerte Veränderung im Diffusionskoeffizienten gefunden wurde".

O'Neill (in der von Kydonieus herausgegebenen Publikation "Controlled Release Technologies", CRC Press, 1980, Bd. I, Seite 134) diskutiert speziell die Wirkung der Glasumwandlungstemperatur auf die Diffusion. Er stellt richtig fest, daß " ... im allgemeinen bei einem als Diffusionsbarriere genutzten Polymer dessen freies Volumen sowie die Permeabilität seiner amorphen (nichtkristallinen) Phase umso geringer ist, je weiter das Polymer unterhalb seiner Glasumwandlungstemperatur verwendet wird". Allerdings erkennt auch er nicht den Vorteil eines rapiden Anstieges des Diffusionskoeffizienten beim Passieren der Glasumwandlungstemperatur.

239545 2 - 13 -

Pitt und Schindler unterteilen in einem dem 1979er Meeting der Controlled Release Society eingereichten Beitrag (Programm und Referatesammlung, I, 17) die Stoffe in zwei Klassen - "... jene bei Körpertemperatur im glasigen Zustand befindlichen und jene bei Körpertemperatur im gummiähnlichen Zustand befindlichen". Diese Arbeit untersuchte jedoch die Freisetzungsgeschwindigkeiten lediglich bei Körpertemperatur und stellte keine Untersuchungen darüber an, wie sich die Freisetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ändern könnte.

Aus den einschlägigen Bezugnahmen geht eindeutig hervor, daß bioaktive Substanzen zwar in Plaste wie auch in vulkanisierte Kautschuke dispergiert worden sind, daß jedoch bioaktive Stoffe noch nicht in ein Polymer dispergiert worden sind, welches sich von einem plastähnlichen Material in ein kautschukähnliches Material verändern und in den Boden dispergieren kann, so daß es zu der genannten Veränderung kommt, wenn sich der Boden erwärmt.

In einem wichtigen Aspekt bezieht sich die Erfindung mit einer pestiziden Zusammensetzung aus

- (A) einem Pestizid und
- (B) einem Polymer, in welchem das genannte Pestizid dispergiert vorliegt,

wobei das genannte Polymer eine Kristallinität von 0 ... 30 %, eine effektive Glasumwandlungstemperatur von -15 ... 50 °C - vorzugsweise -10 bis 50 °C - und ein Masseverhältnis von (B):(A) von 40:60 bis 99:1 aufweist.

239545 2 - 14 -

Es wird bevorzugt, daß das Löslichkeitsverhältnis der wirksamen Chemikalie (A) zur Löslichkeit des Polymers (B) - als $S_c:S_p$ -Verhältnis bezeichnet - in einem gleichen Lösungsmittel über 4:1 oder 1:4 und darunter liegt. Mit anderen Worten: der Wirkstoff und das Polymer sollten im gleichen Lösungsmittel keine ähnlichen Löslichkeiten aufweisen (anders gesagt: das Polymer sollte sich nicht in einem für das Pestizid gut geeigneten Lösungsmittel befinden), d. h., das Löslichkeitsverhältnis $S_c:S_p$ sollte sich außerhalb eines Bereiches befinden, der sich von 1:4 und darüber bis 4:1 und darunter erstreckt. Noch anders gesagt: die Löslichkeit des Polymers und die Löslichkeit des Pestizids (in einem gemeinsamen Lösungsmittel) sollte um mindestens einen Faktor von 4 differieren; eine sollte um mindestens das Vierfache größer oder um mindestens das Vierfache kleiner als die andere sein.

Zu den besonders wertvollen Zusammensetzungen gehören jene, die bis zu 70 Masseprozent (bezogen auf die Masse des Polymers B) eines Füllmittels enthalten.

In Übereinstimmung mit einer Praxis der Erfindung wird die gewünschte effektive Glasumwandlungstemperatur innerhalb des genannten Bereiches von -15°C bis 50°C (vorzugsweise $-10 \dots 50^{\circ}\text{C}$) durch Vermischen eines Weichmachers mit dem Polymer geschaffen (mit einem solchen Weichmacher, der das Vermindern der Glasumwandlungstemperatur in der weiter oben bezeichneten Weise bewirkt).

Das Polymer (B) wird vorzugsweise ausgewählt aus Butadienakrylnitril-Kopolymer, Butadienstyren-Kopolymer, Isoprenakrylnitril-Kopolymer, karboxyliertem Vinylazetat-Kopoly-

239545 2 - 15 -

mer, Vinylazetatakryl-Kopolymer, Vinylchlorid-Polymer, Vinylchlorid-Kopolymer, Vinylazetat-Butylakrylat-Terpolymer, Akrylnitrilbutylakrylat-Butadien-Terpolymer, Akrylnitrilbutylakrylat-Kopolymer und Vinylazetat-Polymer.

Bevorzugte Pestizide sind:

3-Trimethylstannylpropyl-N-t-butylkarbamat

O,O-Diethyl-S-ethylthiomethylphosphordithioat (Phorat)

(S-(1,1-Dimethylethyl)thiomethyl-O,O-diethylphosphordithioat (Terbutus)

O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)phosphorthioat (Chloropyrifos)

2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzfuranmethylkarbamat (Carbofuran)

2,2-Dimethyl-1,3-benzdioxyl-4-yl-N-methylkarbamat (Bendocarb)

1-Methylethyl-2-[(ethoxy)(1-methylethyl)amino]phosphinthioxyloxybenzoat (Isofenphos)

O-Ethyl-S,S'-dipropylphosphordithioat (Ethoprop)

O-Ethyl-S-phenylethylphosphonodithioat (Fonofos)

O,O-Diethyl O-(6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl)phosphorthioat (Diazinon).

Andere bevorzugte Aspekte der Erfindung beinhalten den Einsatz von Organotion-Insektiziden, Organophosphat-Insektiziden oder Karbamat-Insektiziden.

Wie bereits vermerkt, liegen in wertvollen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Herbizide als pestizide Chemikalie (A) vor; dabei insbesondere ein Herbizid wie etwa ein Karbamat-Herbizid, Thiokarbamat-Herbizid, Dithiokarbamat-Herbi-

239545 2 - 16 -

zid, Dinitroanilin-Herbizid, Azetanilid-Herbizid, Triazin-Herbizid und Phenoxy-Herbizid.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Ausführungsbeispiele, in denen sämtliche Quantitäten - sofern nicht anders vermerkt - als Massewerte angegeben werden, dienen der ausführlicheren Beschreibung der Praxis der vorliegenden Erfindung.

Ausführungsbeispiel 1

Dieses Ausführungsbeispiel zeigt, daß beim Passieren der Polymer-Glasumwandlungstemperatur eine beträchtliche Steigerung der Freisetzungsgeschwindigkeit festgestellt wurde; dies im Gegensatz zur Änderung der Freisetzung aus einem deutlich über seiner Glasumwandlungstemperatur befindlichen Polymer.

Bei dem zur Darstellung der erfindungsgemäßen Praxis verwendeten Polymer handelte es sich um ein Kopolymer aus Butadien und Styren, welches - in wäßriger Emulsion zubereitet - etwa 80 % Styren enthielt. Das Polymer wurde unter Verwendung von Magnesiumchloridlösung ausgeflockt, gewaschen, gefiltert und vor dem Einsatz getrocknet. Als Glasumwandlungstemperatur dieses Materials wurden 21 °C ermittelt.

Synpol 1500 (Handelsname; ein handelsübliches Kopolymer aus Styren und Butadien, 23 % Styren-Gehalt, in wäßriger Emulsion zubereitet) diente als ein deutlich über seiner Glasumwandlungstemperatur liegendes Polymer (außerhalb der Er-

239545 2 - 17 -

findung). Seine Glasumwandlungstemperatur wurde bei -56°C ermittelt.

Ein kleiner Innenmischer wurde dafür eingesetzt, 15,0 g Dinoseb (2-1-Methylpropyl-4,6-dinitrophenol) und 15,0 g Attapulgit-Ton in 30 g von jedem Polymer zu dispergieren. Somit enthielt jede Verbindung 25 Masseprozent Dinoseb.

0,5 g von jedem der oben beschriebenen Stoffe wurde in eine Mischung aus 25 g Propylenglykol und 75 g Wasser bei 0°C eingebracht. In 24-h-Intervallen wurde die Flüssigkeit abgossen und eine neue Mischung aus 25 g Propylenglykol und 75 g Wasser wurde zugesetzt, wobei die Temperatur um 10°C gesteigert wurde. Diese Vorgehensweise wurde wiederholt, bis Proben von vier unterschiedlichen Temperaturen genommen worden waren. Sodann wurde jede Probe analysiert, um jene Menge von Dinoseb zu ermitteln, die aus dem Polymer in die Flüssigkeit freigesetzt worden war. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, in welcher "DN" für Dinoseb steht.

Lagerungs- temperatur $^{\circ}\text{C}$	Aus SBR 1500 freige- setztes DN, Tg -56°C , ppm in der Lösung	Aus 80%igem Styren- butadien-Kopolymer Tg 21°C freigesetztes DN, ppm in der Lösung
0	4,0	0,17
10	5,7	2,3
20	8,8	3,0
30	15,0	9,2

239545 2 - 18 -

Im Falle des deutlich über seiner Glasumwandlungstemperatur liegenden Polymers - SBR 1500 (T_g -56 °C) - änderte sich die Freisetzungsgeschwindigkeit um einen Faktor von 4 über den geprüften Temperaturbereich; im Falle des Polymers mit der T_g 21 °C änderte sich die Freisetzungsgeschwindigkeit um einen Faktor von mehr als 50.

Ausführungsbeispiel 2

Dieses Ausführungsbeispiel illustriert die Gewächshausprüfung hinsichtlich der Bekämpfung von *Diabrotica Undecimpunctata howardi* (Barbar).

Als Vergleichsstandards wurden Proben von Attapulgit-Ton folgendermaßen vorbereitet:

10,4 g 96%iges 3-Trimethylstannylpropyl-N-t-butylkarbamat wurden mit 89,6 g Methylenchlorid verdünnt und über 89,6 Attapulgit-Granulatbasis (30/50 Maschenweite) unter vorsichtigem Rühren ausgespritzt. Nach dem Vermischen wurden die Granalien über Nacht zwecks Beseitigung des Lösungsmittels getrocknet. Diese Granalien enthalten 10 % Wirkstoff.

Die erfindungsgemäß temperaturabhängig freisetzen Granalien wurden folgendermaßen zubereitet:

1,0 g (96 % aktiv) 3-Trimethylstannylpropyl-N-t-butylkarbamat wurde zu 117 g eines Polymerlatex zugesetzt, welcher 8,55 Masseprozent eines Akrylnitrilbutadien-Kopolymers (63 ... 66 % Akrylnitril) mit einer T_g von 17 °C laut Er-

239545 2 - 19 -

mittlung durch Differential-Thermalanalyse enthielt. Die Mischung wurde durch Zusetzen einer 30%igen Aluminiumsulfat-Lösung koaguliert. Der koagulierte Latex wurde auf Filterpapier filtriert, zur Entfernung des Aluminiumsulfates mit kaltem Wasser gewaschen und über Nacht getrocknet. Der resultierende Kuchen wurde mit festem Kohlendioxid vermischt und durch Vermahlen in einem Waring-Mischer (Handelsname) granuliert. Diese Granalien enthalten 9 % Wirkstoff.

Gewächshaustöpfe mit je 400 g eines feinsandigen Lehmbodens wurden mit 4 mg der insektiziden Granalien behandelt, bewässert und bei 10 °C für eine unterschiedliche Anzahl von Wochen gehalten. Während des Tests wurde bedarfsweise Wasser in aliquoten Mengen von nicht mehr als 50 ml zugesetzt. Gegen Ende dieser Zeitspanne wurden die Töpfe in ein Gewächshaus (27 °C) umgesetzt und mit je drei Maiskörnern (*Zea mays*) bestellt. Fünf Tage später, nach dem Keimen des Maises, wurde jedes Gefäß mit zehn Larven von *Diabrotica undecimpunctata* besetzt, jedes Gefäß wurde mit einer Plastiktüte umgeben, um ein Abwandern der Larven zu verhindern. Eine Woche später erfolgten Mortalitätsauszählungen. Kontrollgefäße mit keimendem Mais und ohne Chemikalie wurden ebenfalls mit Larven besetzt und hinsichtlich deren Mortalität nach sieben Tagen untersucht. Zur Ermittlung der justierten Bekämpfungs-% wurde Abbott's Formel verwendet.

Es wurden folgende Werte gewonnen:

239545 2 - 20 -

Wochen vor dem Zusetzen der Larven	1	4	6	8
Justierte prozentuale Bekämpfung, herkömmliche Granalien auf Attapulgit-Ton	86,2	81,4	100	64,5
Justierte prozentuale Bekämpfung, erfindungsgemäße Granalien	86,2	95,4	89,7	96,8

Während der ersten sechs Wochen des Tests besteht zwischen den Bekämpfungserfolgen der beiden Formulierungen nahezu kein Unterschied. In der achten Woche jedoch bietet das herkömmliche Granulat keine wirtschaftliche Bekämpfungswirkung mehr, während das erfindungsgemäße Granulat einen akzeptablen Bekämpfungsgrad aufrechterhält.

Ausführungsbeispiel 3

Dieses Ausführungsbeispiel vermittelt Feldversuchsergebnisse.

Verwendet wurde ein Akrylnitrilbutadien-Kopolymer (63 ... 66 % Akrylnitril) entsprechend Ausführungsbeispiel 2 mit einer Glasumwandlungstemperatur von 14 °C. Auf diesem Kopolymer basierende Granalien wurden nach folgendem Rezept hergestellt:

6 184 g Kopolymer-Latex (15,2 % Feststoffe)	940 g
25 g Ton	25 g
25 g Natriumsilikat	25 g
110 g O,O-Diethyl-S-ethylthiomethylphosphordi- thioat (Phorat)	110 g

239545 2

- 21 -

Die vorgenannten Stoffe wurden unter Umrühren vermischt, das Gemisch wurde sodann mit einer Aluminiumsulfat-Lösung in Wasser koaguliert, gefiltert, gewaschen und über Nacht getrocknet. Das getrocknete Material wurde dann mit festem Kohlendioxid vermengt und in einem Waring-Mischer auf 6er Maschenweite vermahlen. Dieses Produkt enthielt 10 % Wirkstoff.

In ähnlicher Weise wurde ein erfindungsgemäßes Produkt unter Einsatz eines Akrylnitrilbutadien-Kopolymers (61 ... 65 % Akrylnitril) mit einer Glasumwandlungstemperatur von 7 °C hergestellt.

Als Standard wurde eine handelsübliche Formulierung des gleichen Insektizids (Thimet 15G; Handelsbezeichnung) verwendet.

Diese Granalien wurden dem Boden in Gestalt eines 7-Zoll-Bandes verabreicht, wobei eine Bandablagevorrichtung verwendet wurde, die an der Säeinheit vor der Druckrolle angebaut war. Gleichzeitig erfolgte die Aussaat von Mais (*Zea mays*).

Elf Wochen nach der Aussaat wurden die Tests ausgewertet, wobei ein 1 ... 6-Bewertungssystem angewendet wurde, in welchem 1 keine Schädigung und 6 schwere Schädigung signalisiert. Eine Beschreibung des Auswertungssystems und die dabei verfolgte Vorgehensweise kann bei T. M. Hills und D. C. Peters in "A Method of Evaluating Post-planting Insecticide Treatments for Control of Western Corn Rootworm Larvae", Jour. Econ. Entomology, 64 764 ... 5 (1971) nach-

239545 2

- 22 -

gelesen werden.

Die erzielten Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle gezeigt, wobei die "Phorat-10G"-Proben die Erfindung repräsentieren.

Formulierung	Wirkstoff lb/acre	Bewertung (Durchschnitt von 3 Wiederholungen)
Thimet-15G (Kontrolle; Handelsübliche Formulierung)	1,0	1,60
Phorat-10G (Erfindung; Polymer T_g 14 °C)	0,5	2,02
dto.	0,25	2,13
dto.	0,125	1,89
Phorat-10G (Erfindung; Polymer T_g 7 °C)	0,5	1,84
dto.	0,25	2,02
dto.	0,125	2,84
Unbehandelte Kontrollvariante	0	3,22

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Versuchs-Formulierung mit einem Polymer einer T_g von 14 °C eine gegenüber der Standard-Formulierung ökonomische Bekämpfungswirkung bei erheblich verminderten Aufwandmengen erbrachte. Die Formulierung mit einem Akrylnitrilbutadien-Kopolymer von T_g 7 °C erbrachte in der niedrigsten geprüften Aufwandmenge keine Bekämpfungswirkung. Die Bodentemperatur überstieg in diesem Versuch den Betrag von 7 °C relativ frühzeitig und das ein-

239545 2

- 23 -

mal vom Polymer freigesetzte Phorat war nicht in ausreichender Menge im Boden vorhanden, um in der geprüften niedrigsten Aufwandmenge die Schädlingsslarven zur Zeit ihres Schlüpfens zu bekämpfen.

Ausführungsbeispiel 4

Dieses Ausführungsbeispiel zeigt erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit Karbofuran und verdeutlicht die Beziehung zwischen Polymer-Löslichkeit und Leistung. Die allgemeine Vorgehensweise zur Herstellung der pestiziden Granalien sah hier erfindungsgemäß folgendermaßen aus:

1. 10,3 g Karbofuran (97%ig rein) wurden mit 0,1 g Aerosol OTB (Handelsname), einem Netzmittel, vermischt (um das Dispergieren von Karbofuran im Latex zu unterstützen);
2. Das Produkt aus Schritt 1 wurde in ausreichender Menge Latex dispergiert, um 90,0 g Polymer-Trockenmasse zu ergeben;
3. Das Produkt aus Schritt 2 wurde in eine Lösung aus Magnesiumsulfat in Wasser geschüttet, um den Latex zu koagulieren;
4. Die koagulierte Dispersion (10,0 % Carbofuran) wurde gefiltert, gewaschen und getrocknet;
5. Das getrocknete Material wurde in einem Waring- (Handelsname) Mischer vermahlen;
6. Die 18 ... 30er Maschenweite-Fraktion (passiert ein 18er Sieb, passiert nicht ein 30er Sieb) wurde durch Absieben gesammelt.

239545 2 - 24 -

Diese Vorgehensweise wurde bei allen Carbofuran enthalten-
den experimentellen Problemengenen verfolgt. Desgleichen wur-
den in obiger Weise Granalien ohne Wirkstoff hergestellt
und für Löslichkeitsmessungen verwendet.

Die Löslichkeitsmessungen in n-Propanol erfolgten in nach-
stehender Weise:

Einer Menge von etwa 2 g Polymer-Granulat wurden etwa 20 g
n-Propanol zugesetzt. Die Proben wurden in halbstündigen
Abständen kurz umgerührt und dann über Nacht stehengelassen.
Am nächsten Tag wurde von der klaren Flüssigkeit eine ali-
quote Menge abgenommen und exakt in eine Aluminium-Wäge-
schale von bekannter Masse eingewogen. Die Inhaltsstoffe
der Schale wurden sodann bis zur Trockne eingedampft. Die
Löslichkeit des Polymers wurde folgendermaßen berechnet:

$$\text{Löslichkeit} = \frac{(\text{Schale} + \text{Trockenpolymer}) - \text{Schale}}{(\text{Schale} + \text{Aliquot}) - \text{Schale}}$$

Die Löslichkeit wird als in 100 g n-Propanol aufgelöste
Masse Polymer ausgedrückt.

Die Formulierung wurde folgendermaßen bewertet:

Gefäße mit einem Gehalt von 1600 g eines feinsandigen Lehm-
bodens wurden mit 0,25 ppm aktiven Carbofurans (4 mg Granu-
lat) behandelt, bewässert und drei Wochen lang bei 10 °C
gehalten. Während der Versuchsdauer wurde Wasser bedarfs-
weise in aliquoten Mengen von nicht mehr als 50 ml zuge-
setzt. Danach wurden die Gefäße in ein Gewächshaus mit 27 °C

239545 2

- 25 -

umgesetzt und mit je zwei Maiskörnern bestellt. Fünf Tage später, nach dem Keimen des Maises, wurde jedes Gefäß mit zehn Larven von *Diabrotica undecimpunctatata* besetzt, das Gefäß wurde jeweils mit einer Kunststofftüte umgeben, um das Abwandern der Larven zu verhindern. Eine Woche später erfolgte das Bewerten hinsichtlich des Prozentanteiles der durch die Schädlingslarven nicht beschädigten Maiswurzeln. Kontrollgefäße mit gekeimtem Mais und ohne Insektizid wurden ebenfalls in der oben geschilderten Weise mit Larven besetzt und vermittels der gleichen Vorgehensweise bewertet. Die Versuchsergebnisse sind in der nächsten Tabelle aufgeführt, in welcher die Proben a), b) und c) die erfindungsgemäße Praxis darstellen und alle anderen Proben außerhalb der Erfindung liegen.

Polymer, Masse-%	T _g ¹⁾ °C	Sp ²⁾ g	Sc ³⁾	Unbeschädigte Wurzeln, %
a) Poly[butadien(20)styren-(80)]	+20	0,55	7,8	64
b) Poly(vinylazetat)	+30	0,65	6,6	36
c) Poly(akrylnitrilbutadienbutylakrylat)	-13	0,93	4,6	45
d) Poly(vinylchloridakrylat) ⁴⁾ + 6	+ 6	1,1	3,9	9
e) Poly(vinylchloridakrylat) ⁵⁾ + 68	+68	1,1	3,9	0
f) Poly[akrylnitril(41)isopren(59)]	+16	1,4	3,1	0
g) Poly[akrylnitril(31)butylakrylat(69)]	+17	1,4	3,1	0
h) Poly[akrylnitril(65)butadien(35)]	+20	2,4	1,8	0

239545 2 - 26 -

i) Carbofuran, ausschließlich ⁶⁾	-	-	-	36
j) kein Wirkstoff	-	-	-	0

-
- 1) Glasumwandlungstemperatur
 - 2) Löslichkeit des Polymers, g/100 g Lösungsmittel
 - 3) Löslichkeit der Chemikalie, g/100 g Lösungsmittel
 - 4) Polyco (Handelsname) 2607
 - 5) Polyco (Handelsname) 2612
 - 6) $Sc = 4,3$; gleiche Aufwandmenge wie bei den Polymermischungen

Ausführungsbeispiel 5

Dieses Ausführungsbeispiel zeigt die Anwendung der Erfindung auf Herbizide.

Eine 20%ige Dispersion von Trifluralin - 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluormethyl)anilin - in einem Akrylnitril-butadien-Kopolymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 17 °C wie in Ausführungsbeispiel 2 wird hergestellt, indem 5,5 g einer 44%igen Lösung von Trifluralin (handelsübliches emulgierbares Konzentrat 4 lb/Gallone = ca. 0,5 kg/l) zu 117 g Polymerlatex mit einem 11%igen Feststoffgehalt zugesetzt werden. Die Dispersion wurde durch Zusetzen von 30%iger Aluminiumsulfat-Lösung koaguliert, mit kaltem Wasser gewaschen, gefiltert, über Nacht getrocknet, und sodann vermahlen (unter Einsatz einer Lebensmittelmühle)

239545 2 - 27 -

sowie mit festem Kohlendioxid vermischt, bis die Granalien ein 50er Maschensieb passierten.

200 g feinsandiger Lehm Boden wurden mit dem Herbizid behandelt, wobei das Herbizid durch Umwälzen des Bodens in einem Patterson-Kelley-Mischer (Handelsname) eingearbeitet wurde. Der Boden wurde sodann in Gefäße dekantiert und während der Versuchszeit bedarfsweise bewässert. Die Gefäße wurden in eine Klimazelle bei 21 °C und 14 h Licht/Tag eingebracht.

In zweiwöchigen Abständen wurden Samen des Riesefuchsschwanzes (*Stavia spp.*) in den behandelten Boden gepflanzt, die prozentuale Bekämpfungswirkung wurde zehn Tage später bonitiert.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt:

	Unverzög- liche Fuchs- schwanzbe- kämpfung, %	Fuchs- schwanz- bekämp- fung (%) nach 2 Wochen	Fuchs- schwanzbe- kämpfung %, nach 4 Wochen
Trifluralin - 20 % in Akryl- nitrilbutadien-Kopolymer T _g 17 °C (Erfindung)	90	90	85
Trifluralin - 44%iges emul- gierbares Konzentrat (außerhalb der Erfindung)	90	80	50
Unbehandelte Kontrolle	0	0	0

239545 2 - 28 -

Die vorstehenden Ergebnisse demonstrieren die ausgedehnte Bekämpfungsnachwirkung der erfindungsgemäßen Formulierung bei gleicher Trifluralin-Aufwandmenge.

Ausführungsbeispiel 6

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht Feldversuchsergebnisse mit einem Herbizid. Nach dem folgenden Rezept wurde ein Granulat hergestellt, welches auf einem Styren-butadien-Kopolymer wie in Ausführungsbeispiel 4 basierte.

5 328 g Kopolymer-Latex (23,8 % Feststoffe)	1 268 g
1 030 g 44%ige Trifluralin-Lösung	453 g
45,3 g Natriumsilikat	45,3 g
45,3 g Ton	45,3 g

Bei der 44%igen Trifluralin-Lösung handelt es sich um eine handelsübliche Formulierung (Treflan-EC; Handelsname).

Die vorgenannte Mischung wurde unter Rühren angesetzt. Die Dispersion wurde durch Zusetzen von 30%iger Aluminiumsulfat-Lösung koaguliert, mit kaltem Wasser gewaschen, gefiltert und drei Tage lang zwecks Wasserentzug und Entzug des in der handelsüblichen Trifluralin-Formulierung verwendeten Lösungsmittels getrocknet. Die Dispersion wurde sodann unter Verwendung einer Lebensmittelmühle durch Vermischen der Probe mit festem Kohlendioxid vermahlen. Um die Reagglomeration des vermahlenden Stoffes zu verringern, wurden während des Vermahlungsprozesses kleine Mengen an kalzinierter Diatomeenerde (Microcel E; Handelsname) zugesetzt. Dieses finale Material war 24%ig aktiv.

239545 2 - 29 -

Die Granalien wurden dem Boden Anfang Mai unter Einsatz von handelsüblicher Ausrüstung appliziert. Zur gleichen Zeit wurde eine handelsübliche Formulierung von Trifluralin (Treflan EC) ausgebracht. Die Bodentemperatur zur Zeit der Ausbringung lag nach Angaben des wöchentlichen Wetter- und Kulturpflanzen-Berichtes (US-Verkehrsministerium) leicht unter der 20 °C-Freisetzungstemperatur. Die Herbizid-Granalien wurden unter Einsatz einer Scheibenegge in den Boden eingearbeitet. Bei einigen Versuchspartzen wurde die Einarbeitung in der in der folgenden Tabelle angegebenen Weise verzögert; in der Tabelle sind die erfindungsgemäßen Formulierungen als "Trifluralin-24G" bezeichnet.

Die Prüfparzellen wurden im späten Juli hinsichtlich des Bekämpfungserfolges gegenüber dem Gemeinen Knöterich (*Polygonum persicaria*) bewertet. Eine höhere Boniturnote verweist auf einen größeren prozentualen Bekämpfungserfolg.

Formulierung	Unverzög- liche Ein- arbeitung	1-tägi- ger Verzug	4-tägi- ger Verzug
Trifluralin-EC (außerhalb d. Erfindung)	5,25	2,75	0,5
Trifluralin-24G (erfindungs- gemäß) (kleiner als 50er Maschenweite)	2,25	4,25	2,0
Trifluralin-24G (erfindungs- gemäß) (30 ... 50er Maschen- weite)	2,00	2,50	1,5
Trifluralin-24G (erfindungs- gemäß) (20 ... 30er Maschen- weite)	3,25	2,25	2,5

239545 2 - 30 -

Diese Daten zeigen, daß bei der Verwendung erfindungsgemäßer Formulierungen eine Bekämpfungswirkung selbst dann erzielt werden kann, wenn die Einarbeitung des Wirkstoffes in den Boden um bis zu vier Tage verzögert worden ist. Eine derartige hinausgezögerte Einarbeitung ist bei Verwendung des handelsüblichen emulgierbaren Konzentrates nicht möglich.

Ausführungsbeispiel 7

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht weitere erfindungsgemäße Zusammensetzungen.

Gemäß der in Ausführungsbeispiel 4 beschriebenen Vorgehensweise wurde ein herbizides Granulat zubereitet, wobei allerdings die 18 ... 30er Siebfraktion herausgesammelt wurde (das Granulat passiert ein 18er Sieb, aber es passiert kein 30er Sieb).

Die im Polymer dispergierten Trifluralin-Granalien wurden mit 400 g feinsandigem Lehm Boden unter Verwendung eines Patterson-Kelley-Mischers vermischt, um so die Herbizid-Granalien vollständig in den Boden einarbeiten zu können. Desgleichen wurde eine handelsübliche Trifluralin-Formulierung wie in Ausführungsbeispiel 6 vermittle der gleichen Vorgehensweise ausgebracht und eingearbeitet.

Es wurden fünf verschiedene Aufwandmengen von jeder Formulierung - 1/8, 1/4, 1/2, 1 und 2 lb/acre (0,14, 0,28, 0,56, 1,12, 2,24 kg/ha) Wirkstoff geprüft.

In den behandelten Boden wurden Samen von Hühnerhirse (*Echinochloa crusgalli*) und *Setaria lutescens* eingesät. Der

239545 2 - 31 -

prozentuale Bekämpfungserfolg wurde ermittelt, nachdem Samen gekeimt hatten, die in einem nicht mit Herbizid behandelten Boden ausgesät worden waren.

Die nachstehende Tabelle beinhaltet die bewerteten Zusammensetzungen und zeigt die niedrigste Aufwandmenge, die mindestens 90 % Bekämpfungserfolg erbrachte.

Polymer	T _g	% Polymer	% Füllstoff	% Trifluralin	Setaria lut.	Hühnerhirse
Akrylnitrilbutadien-Kopolymer	+13	75	0	25	1/2	1/2
dto.	+13	33	33	33	1/4	1/2
dto.	+13	50	0	50	1/8	1/8
Akrylnitril-butylakrylat-Kopolymer	+17	50	0	50	1/2	1/8
Mit Weichmacher versetztes Vinylchlorid-Kopolymer	+24	50 ^{x)}	0	50	1/4	1/4
Handelsübliche Trifluralin-Formulierung	-	-	-	-	1/8	1/8

x) Enthält eine unbekannte Menge Weichmacher.

239545 2 - 32 -

Die Bekämpfungswirkung verbesserte sich mit steigendem Anteil an Trifluralin in der Formulierung. Bestimmte Rezepte ergaben eine anfängliche Bekämpfungswirkung, welche jener des Standards aus emulgierbarem Konzentrat entsprach.

Desgleichen wurde ein Test durchgeführt, in welchem Gefäße mit den obengenannten Formulierungen über verschiedene Zeitspannen hinweg bei 7 °C gehalten, sodann in Zimmertemperatur umgesetzt, bewässert und dann bei 27 °C im Gewächshaus gehalten wurden, bis alle Samen gekeimt hatten. In diesem Test zeigt die handelsübliche Formulierung eine geringere Bekämpfungsnachwirkung als die Versuchsformulierungen; die handelsübliche Formulierung bekämpft die Zielunkräuter bei Aufwandmengen von weniger als 1/4 lb/acre (0,28 kg/ha), in diesem Falle nicht länger, wohingegen die erfindungsgemäße Formulierung ihre Bekämpfungswirkung aufrechterhält.

239545 2 - 33 -

Erfindungsanspruch

1. Pestizide Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie sich zusammensetzt aus

(A) einem Pestizid und

(B) einem Polymer, in welchem das genannte Pestizid dispergiert vorliegt,

wobei das genannte Polymer eine Kristallinität von 0 ... 30 % und eine effektive Glasumwandlungstemperatur von -15 ... 50 °C aufweist und das Masseverhältnis von (B):(A) von 40/60 bis 99/1 reicht.

2. Pestizide Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die effektive Glasumwandlungstemperatur des Polymers (B) von -10 ... 50 °C reicht.
3. Pestizide Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich dabei um ein im Boden aktives Pestizid handelt.
4. Pestizide Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das darin befindliche Pestizid zu jenen Pestiziden gehört, die im Boden normalerweise nicht persistent sind.
5. Pestizide Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Polymer um ein solches handelt, in welchem das Pestizid nur eine geringe Löslichkeit aufweist.

239545 2 - 34 -

6. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis der Löslichkeit von (A) zur Löslichkeit (B) auf der Basis eines gemeinsamen Lösungsmittels über 4/1 oder unter 1/4 liegt.
7. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie bis zu 70 Masseprozent eines Füllstoffes - bezogen auf die Masse von (B) - enthält.
8. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei (B) um eine Mischung aus einem Polymer und einem Weichmacher handelt, welche eine effektive Glasumwandlungstemperatur innerhalb des genannten Bereiches aufweist.
9. Zusammensetzung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß sie bis zu 70 Masseprozent eines Füllstoffes - bezogen auf die Masse von (B) - enthält.
10. Pestizide Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Polymer aus Butadienakrylnitril-Kopolymer, Butadienstyren-Kopolymer, Isoprenakrylnitril-Kopolymer, karboxyliertem Vinylazetat-Kopolymer, Vinylazetatakryl-Kopolymer, Vinylchlorid-Polymer, Vinylchlorid-Kopolymer, Vinylazetat-Butylakrylatbutadien-Terpolymer, Akrylnitrilbutyl-Akrylatbutadien-Terpolymer, Akrylnitrilbutyl-Akrylat-Kopolymer und Vinylazetat-Polymer ausgewählt wird.
11. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Pestizid um ein Insektizid handelt.

239545 2 - 35 -

12. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pestizid aus

3-Trimethylstannylpropyl-N-t-Butylkarbamat
O,O-Diethyl-S-ethylthiomethylphosphordithioat
S-(1,1-Dimethylethyl)thiomethyl-O,O-diethylphosphordithioat
2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzfuranomethylkarbamat
2,2-Dimethyl-1,3-benzdioxyl-4-yl-N-methylkarbamat
1-Methylethyl-2-((ethoxy)(1-methylethyl)amino)phosphinothioxyloxybenzoat
O-Ethyl-S,S'-dipropylphosphordithioat
O-Ethyl-S-phenylethylphosphonodithioat
O,O-Diethyl O-(6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl)-phosphorthioat

ausgewählt wird.

13. Zusammensetzung nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Pestizid um ein Organotin-Insektizid handelt.
14. Zusammensetzung nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Pestizid um ein Organophosphat-Insektizid handelt.
15. Zusammensetzung nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Pestizid um ein Karbamat-Insektizid handelt.
16. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Pestizid um ein Herbizid handelt.

239545 2 - 36 -

17. Zusammensetzung nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Herbizid um ein Karbamat-Herbizid, ein Thiokarbamat-Herbizid, ein Dithiokarbamat-Herbizid, ein Dinitroanilin-Herbizid, ein Azetanilid-Herbizid, ein Triazin-Herbizid, ein Amid-Herbizid oder ein Phenoxy-Herbizid handelt.
18. Verfahren zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten, gekennzeichnet dadurch, daß es sich zusammensetzt aus der Ausbringung einer pestizid wirksamen Menge einer Zusammensetzung gemäß einem der Punkte 1 bis 17 auf den Ackerboden.
19. Verfahren zur Ackerbodenbehandlung, gekennzeichnet dadurch, daß dem Boden eine Zusammensetzung gemäß Punkt 1 verabreicht wird, in welcher die effektive Glasumwandlungstemperatur von (B) über der Bodentemperatur zum Bestellungszeitpunkt liegt und wobei die effektive Glasumwandlungstemperatur von (B) einer Temperatur entspricht, bei welcher das Pestizid (A) freigesetzt werden soll, wobei beim Erwärmen des Bodens zur Aussaat auf die genannte Glasumwandlungstemperatur das Pestizid (A) mit zunehmender Geschwindigkeit freigesetzt wird.
20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß das Freisetzen des Pestizids in den Boden vermittle Diffusion durch das Polymer, in welchem das Pestizid dispergiert ist, nur langsam erfolgt, wenn die Bodentemperatur unter der Glasumwandlungstemperatur des Polymers liegt bzw. daß das Freisetzen des Pestizids demgegenüber rascher erfolgt, wenn sich der Boden allmählich über eine Zeitspanne hinweg auf die Glasumwandlungstemperatur des Polymers erwärmt.