



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 03 157 B4 2004.07.01**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **195 03 157.1**
(22) Anmeldetag: **01.02.1995**
(43) Offenlegungstag: **03.08.1995**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **01.07.2004**

(51) Int Cl.7: **A01N 25/26**
A01N 25/22, A01N 63/00
// (C12N 1/20,C12R 1:07)C12N 7/00,B01J
2/00(C08L 97/00,1:14)C08L
31:00,33:02,33:06,93:02

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
189905 01.02.1994 US

(71) Patentinhaber:
Bend Research, Inc., Bend, Oreg., US

(74) Vertreter:
Schroeter Lehmann Fischer & Neugebauer, 81479
München

(72) Erfinder:
Smith, Kelly L., Bend, Oreg., US; Herbig, Scott H.,
Bend, Oreg., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 690 24 054 T2
US 49 48 586
US 48 44 896
US 35 41 203
WO 92/19 102 A1
WO 89/07 447 A1
US Re. 29238;

(54) Bezeichnung: **Instabile Insektizid-Zusammensetzungen**

(57) Hauptanspruch: Pestizid-Zusammensetzung, bestehend aus:

- a) Teilchen mit einem pestizidaktiven Inhaltsstoff,
- b) einem nicht auf Ligninbasis beruhenden pH-sensitiven Polymer, welches die Teilchen des pestizidaktiven Inhaltsstoffes ummantelt und
- c) einen lichtabsorbierenden Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß ein auf Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material zusammen mit den Teilchen des pestizidaktiven Inhaltsstoffes von dem nicht auf Ligninbasis beruhenden pH-sensitiven Polymer ummantelt ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft instabile Insektizid-Zusammensetzungen, in denen die Insektizide vor zerstörerischen Umwelteinflüssen geschützt sind, jedoch eine vorzügliche insektenvernichtende Wirkung nach einer Nahrungsaufnahme durch das Insekt haben.

[0002] Einige Insektizide und insbesondere instabile biologische Insektizide, welche im Zielinsekt durch die Nahrungsaufnahme aktiv werden, haben eine sehr kurze Lebensdauer beim Einsatz. Sie verderben typischerweise innerhalb weniger Stunden oder Tage infolge der Einwirkung von ultraviolettem Licht, Sauerstoff oder durch Wasserentzug. Diese sehr kurze effektive Lebensdauer schränkt die Nützlichkeit derartiger Insektizide stark ein. Die Insektizide werden üblicherweise gegen das Zielinsekt im Larvenstadium eingesetzt und müssen vorhanden sein, wenn die Larve in ihrer Freißphase ist. Wenn derartige Insektizide lange vor dem Larvenstadium ausgebracht werden, verlieren sie ihre Wirkung, bevor die Larven auftreten, und haben somit auf diese keine Wirkung. Wenn derartige Insektizide zu spät ausgebracht werden, haben die Larven bereits große Schäden an der Ernte angerichtet. Damit daher die Effektivität erhalten bleibt, müssen biologische Insektizide genau zur richtigen Zeit ausgebracht werden.

[0003] Instabile Insektizide haben häufig wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Insektiziden. Sie haben in der Regel eine sehr niedrige Toxizität für nicht zu bekämpfende Organismen und sind daher sicherer und auch wesentlich selektiver als konventionelle Insektizide einsetzbar. Daraus ergibt sich für die Seuchenkontrolle eine sehr wünschenswerte Aufgabe, nämlich eine Verbesserung der Stabilität solcher instabiler Insektizide. Es wurden zahlreiche Versuche während der letzten 25 Jahre angestellt, um insbesondere die Stabilität biologischer Insektizide zu verbessern.

Stand der Technik

[0004] So hat zum Beispiel eine Anzahl von Forschern versucht, die Stabilität von bakteriellen und viralen Insektiziden durch beigefügte UV-Absorber zu verbessern, wobei Farbmittel, Farbstoffe, Ruß, Benzophenone, Benzimidazole, Ligninderivate und aufhellende Wirkstoffe Verwendung finden (Martignoni et al., 78, J. Econ. Entomol. 982, 1985). Derartige Versuche litten in der Regel unter der Unfähigkeit, einen engen Kontakt zwischen dem UV-Absorber und dem instabilen Insektizid zu stellen.

[0005] Ein Fortschritt wurde von Fogle und Peyton erzielt, die die Vorteile der Verbindung von lichtabsorbierenden Materialien mit einem polymeren Bindemittel demonstrierten, mit welchem eine enge Verbindung des UV-Absorbers mit dem Insektizid erreicht wurde. Im US-Patent 3,541,203 ist eine insektenvernichtende Viruspräparation beschrieben, welche den Virus *Heliiothis virescens* und ein lichtabsorbierendes Material aus Kohlenstoff- oder Aluminiumpartikel in ein polymeres Bindemittel einschlossen, welches aus Zelluloseacetat-Phthalat besteht.

[0006] In ähnlicher Weise (Ignoffe et al., 64 J. Econ. Entomol. 850, 1971) wurde ein Virus mit polyedrischem Kern, nämlich *Heliiothis virescens* in Form von Viruspartikeln in einem polymeren eingekapselten Material bekannt, welches entweder aus Gelatine oder Äthylzellulose und einem Lichtabsorber bestand, wofür Kohlenstoff, Aluminium oder Aluminiumoxid Verwendung findet. Es ist eine Präparation des gleichen Virus bekannt (Bull et al., 69 J. Econ. Entomol. 731, 1976), der mit verdaulichen wasserunlöslichen Polymeren und entweder Titandioxid oder Ruß als Lichtabsorber kombiniert wurde. Die verwendeten Polymere waren entweder Polyvinylalkohol oder Styrol-Maleinsäureanhydrid-Halbest. Etwas später wurde der *Bacillus thuringiensis* mit einer Stärkematrix ummantelt (Dunkle et al., 17, Envir. Entomol. 120, 1988).

[0007] Aus den US-Patenten 4,844,896 und 4,948,586 sind virale, bakterielle oder pilzartige Krankheitserreger mit pH-sensitiven Polyacrylaten und verschiedenen Farbstoffen sowie anderen konventionellen lichtabsorbierenden Materialien bekannt. Die WO 89/07447 A1 offenbart mit Polymeren ummantelte Bakterien, wobei die Polymere Dextran, Stärke, Gelatine, Alginat, Karrageenmoos, Chitosan oder Polyoxyäthylen-bis-Amin Verwendung finden, die für die Verdauungsenzyme der Insekten bei einem alkalischen pH-Wert durchlässig sind. Die WO 92/19102 A1 beschreibt biologische Insektizide, welche mit Lignin oder Ligninderivaten ummantelt sind. Auch das U-Patent Re 29,238 offenbart eine Ummantelung von Herbiziden mit Lignin.

[0008] Der prinzipielle Nachteil aller der vorausstehend genannten eingekapselten Pestizide besteht darin, daß die effektive Lebensdauer viel zu kurz ist. Ein ligninummanteltes Pestizid hat einen weiteren Nachteil, der darin besteht, daß der aktive biologische Wirkstoff in einer wässrigen Umgebung ausgewaschen und damit das Pestizid für eine Auflösung durch UV-Strahlung anfällig wird.

[0009] Aus der WO 91/01736 A1 ist ein Insektizides Makroreg bekannt, welche eine von Insekten verzehrbare kontinuierliche Matrix umfaßt, die mindestens eine Entomoerregerspezies und Stücke eines hydratisierten, wasserrückhaltenden Polymeren enthält, das ein Wasserreservoir zur Verhinderung der Austrocknung des Entomoerregers zur Verfügung stellt, wobei die Polymerstücke und der Entomoerreger in der Matrix dispergiert sind.

Aufgabenstellung

[0010] Obwohl jede der vorausstehenden Entwicklungen als Fortschritt charakterisiert ist, besteht nach wie vor die Notwendigkeit für eine Präparation von instabilen Pestiziden, die eine verbesserte Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegen UV-Strahlung haben. Diese Anforderung und weitere Anforderungen sollen durch die Erfindung erfüllt werden.

[0011] Die Erfindung besteht in der Verbesserung der Präparation eines instabilen Pestizides. Diese Präparation umfaßt aktive Inhaltsstoffe (Pestizide) sowie ein nicht auf Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes als auch ein auf Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material. Das pH-sensitive Polymer umschließt sowohl den aktiven Inhaltsstoff als auch das auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Material in jedem Teilchen und erlaubt somit dem lichtabsorbierenden Material, das Pestizid vor Licht zu schützen. Ein bedeutender Vorteil der Verwendung des auf Ligninbasis beruhenden lichtabsorbierenden Materials besteht darin, daß dieses Material umweltfreundlich und sicher ist und gegenwärtig keine Begrenzungen bezüglich des erlaubten prozentualen Anteils in landwirtschaftlichen Präparationen vorgegeben sind, wie dies für viele andere lichtabsorbierende Materialien der Fall ist. Das ummantelnde Polymer hält das lichtabsorbierende Material in engen Kontakt mit dem aktiven Inhaltsstoff, bis dieser einer alkalischen Umgebung ausgesetzt wird, wie sie sich im Eingeweide eines Insekts findet. In dieser Umgebung löst sich das Polymer und gibt den aktiven Inhaltsstoff im Eingeweide des Insekts frei. Das pH-sensitive Polymer kann mit einem nicht-pH-sensitiven Polymer vermischt sein, um die Stabilität, die Beschichtbarkeit oder andere wünschenswerte Eigenschaften zu verbessern.

[0012] Die Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt einen aktiven Inhaltsstoff und ein auf Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material. Der aktive Inhaltsstoff und das lichtabsorbierende Material sind in einem nicht auf Ligninbasis beruhenden pH-sensitiven Polymer gekapselt. Der aktive Inhaltsstoff ist typischerweise in Form fester Teilchen oder Partikel vorhanden und kann auch aus einem Gemisch mit anderen festen Teilchen bestehen. Solches ist üblicherweise der Fall, wie zum Beispiel, wenn aktive Inhaltsstoffe durch Fermentation oder durch in vivo-Kulturen erzeugt werden. Für diese Fälle sind Fermentationsmedien, Nährstoffe, Insektenteile usw. ebenfalls vorhanden. In der gekapselten Pestizid-Zusammensetzung gemäß der Erfindung sind die Feststoffe im aktiven Inhaltsstoff mit Ausnahme der Viren vorzugsweise in einem Mengenanteil von 20 bis 80 Gew.-% der eingekapselten Teilchen enthalten, vorzugsweise liegt dieser Wert zwischen 30 und 70 Gew.-%. Für Viren liegen die den Virus enthaltenden Feststoffe vorzugsweise zwischen 0,1 bis 15 Gew.-% des gekapselten Teilchens. Für besonders bevorzugte Ausführungsformen liegt dieser Wert zwischen 1 bis 5 Gew.-%.

[0013] Das auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Material umfaßt vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% des eingekapselten Teilchens bei nicht-virushaltigen aktiven Inhaltsstoffen, wobei insbesondere Werte zwischen 15 und 40 Gew.-% bevorzugt werden. Für virushaltige aktive Inhaltsstoffe beträgt der auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Materialanteil etwa 20 bis 60 Gew.-% und vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% des gekapselten Teilchens. Ein derartig hoher prozentualer Anteil ist aufgrund der Bestimmungen der US-Environmental Protection Agency (EPA) erlaubt. Das pH-sensitive Polymer ist vorzugsweise mit 10 bis 40 Gew.-% im eingekapselten Teilchen für nicht-virushaltige Inhaltsstoffe vorhanden, wogegen für virushaltige Inhaltsstoffe im gekapselten Teilchen etwa 20 bis 80 Gew.-% des pH-sensitiven Polymers vorhanden ist.

[0014] Instabile Insektizide, für welche diese Erfindung besonders nützlich ist, sind solche, die unter dem Einfluß von Sonnenlicht ihre Wirkung verlieren. Dazu zählen bakterielle Insektizide, virale Insektizide, pilzhaltige Insektizide, Protozoene, Avermectine und Milbemycine. Im übrigen sind auch Regulatoren für das Insektenwachstum, welche bei Anwesenheit von UV-Strahlung instabil sind, für die Erfindung nützlich.

[0015] Beispiele für bakterielle Insektizide umfassen Varianten des *Bacillus thuringiensis*, wie *israelensis*, *kurstaki*, *berliner*, *san diego*, *aizawa*, *galleriae*, *morrisoni*, *tenebrionis*, *tolworthi*, *darmstadiensis* und *kyushiensis*, ferner *Bacillus sphaericus* und *Bacillus popilliae* sowie weitere Bakterien, die krankheitsauslösend für die Zielinsekten oder andere Zielorganismen sind. In den meisten Fällen ist der pestizidhaltige aktive Inhaltsstoff ein Proteinendotoxin, welches von den Bakterien erzeugt wird und nicht das Bakterium selbst. Die Präparation des bakteriellen Pestizids muß das Endotoxin enthalten.

[0016] Beispiele für virale Insektizide sind Bakuloviren einschließlich Viren mit polyedrischem Kern (NPV – nuclear polyhedrosis virus), granulose Viren und nichtokkludierende Bakuloviren. Beispiele für NPVs sind *Heliothis zea* NPV, *Autographa californica* NPV, *Anagrapha falcifera* NPV, *Spodoptera frugiperda* NPV, *Trichoplusia ni* NPV, *Anticarsia gemmatialis* NPV, *Orgyia pseudotsugata* NPV, *Lymantria dispar* NPV, *Neodiprion sertifer* NPV und *Christoneura fumiferana* NPV. Beispiele für granulose Viren sind die granulosen Viren *Cydia pomonella* (Apfelwickler), *Agrotis segetum*, *Erinnyis ello* und *Pieris rapae*. Ein Beispiel für nicht-okkludierende Bakuloviren ist der Bakulovirus *oryctes rhinoceros*.

[0017] Pilze dringen typischerweise über kutikuläre Routen in Insekten ein. Jedoch kann die Infektion auch über die Nahrungsaufnahme erfolgen. Beispiele für insektenvernichtende Pilze sind *Aschersonia aleyrodis*, *Beauveria bassiana*, *Hirsutella thompsonii*, *Metarhizium anisopliae*, *Verticillium lecanii*, *Conidiobolus obscurus*,

Erynia neoaphidis, Erynia radicans, Beauveria brongnartii, Paecilomyces fumoso-rosea, Hirsutella citriformis, Metarhizium flavoviride, Nomurea rileyi und Paecilomyces lilacinus.

[0018] Für die Insektenkontrolle nützliche Protozoene umfassen Flagellaten oder Geißeltierchen, Cilliaten oder Wimpertierchen, Amöben, Coccidien oder Schildläuse, Haplosporidien, Neogregarinien und Mikrosporidien. Von besonderer Bedeutung sind Mikrosporidien und zwar von der Gattung Nosema, wie zum Beispiel Nosema locustae.

[0019] Avermectine und Milbemycine sind Pestizide, welche von Streptomyces-Spezies bodenbewohnender Mikroorganismen abgeleitet sind. Beispiele von Avermectinen sind A1a, A2a, B1a, B2a, A1b, A1b, B1b, B2b und Derivate sowie Mischungen derselben, wie zum Beispiel Ivermectin und Abamectin. Beispiele für Milbemycine sind a1, a2, b1, b2, D und Derivate sowie Mischungen derselben.

[0020] Beispiele für Wachstumsregulatoren bei Insekten umfassen Juvenilhormone, wie Methopyren, Kinopren, Hydopren, Tripren, Epofenonan und Fenoxycarb; ferner Anti-Juvenilhormone entsprechend solcher wie Precocen, Ponasteron A, Benzodioxol und Ecdyson sowie Chitin-Synthese-Inhibitoren, wie Diflubenzuron, Chlorfluazuron, Buprofezin, Penfluron, Teflubenzuron und Trifluron.

[0021] Das nicht auf Ligninbasis beruhende pH-sensitive Polymer hält das lichtabsorbierende Material in engem Kontakt mit dem aktiven Inhaltsstoff, bis es einem alkalischen pH-Wert ausgesetzt ist, wie dieser sich im Eingeweide eines Insekts findet. Typische pH-sensitive Polymere sind nichtlösliche Festkörperchen in neutraler oder saurer wässriger Lösung. Damit lösen sie sich zumindest teilweise bei einem pH-Wert oberhalb etwa 5 bis 9. Sie können mit anderen pH-sensitiven Polymeren oder mit nicht-pH-sensitiven Polymeren verdünnt und vermischt werden, solange letztere nicht auf Ligninbasis aufgebaut sind.

[0022] Beispiele für gekapselte Polymere, wie sie für die Erfindung Verwendung finden, sind Polyacrylamide, Phthalate-Derivate, d.h. Verbindungen mit kovalent behafteten Phthalathälften, wie zum Beispiel Phthalatsäure des Carbohydrats, Zelluloseacetatphthalat, Amyloseacetatphthalat, weitere Zelluloseesterphthalat, Zelluloseätherphthalat, Methylzellulosephthalat, Hydroxypropylmethylcellulosephthalat, Hydroxypropylcellulosephthalat, Hydroxypropylethylzellulosephthalat, Polyvinylacetatphthalat (PVAP), Polyvinylacetathydrogenphthalat, Natriumzelluloseacetatphthalat, Stärke-Säure-Phthalat, Styren-Maleinsäure, Dibutylphthalatcopolymer und Styrenmaleinsäure-Polyvinylacetatphthalatcopolymer, Styrene und Maleinsäurecopolymere, Festgelatine, Gluten, Schellack, Salol, Keratin, Keratinsandarak-Tolu, ammoniakalischer Schellack, Benzophenylsilylat, Zelluloseacetatrimellitat, mit Schellack vermischt Zelluloseacetat, Hydroxypropylmethylzelluloseacetatsuccinat, oxydierte Zellulose, Vinylacetat und Crotonsäurecopolymere, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Copolymere.

[0023] Bevorzugte Polymere zum Einkapseln sind billige filmformende Polymere, die bei pH-Werten von weniger als 7 stabil und bei pH-Werten größer als 10 löslich sind. Diese umfassen Schellack, Zelluloseacetatphthalat (CAP), Polyvinylacetatphthalat (PVAP), Vinylacetat und Crotonsäurecopolymere sowie Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Copolymere.

[0024] Das nicht auf Ligninbasis beruhende pH-sensitive Polymer kann mit einem nicht auf Ligninbasis beruhenden nicht-pH-sensitiven Polymer vermischt werden, um die Festigkeit zu verstärken sowie die Beschichtbarkeit und andere wünschenswerte Eigenschaften zu verbessern. Geeignete nicht-pH-sensitive Polymere sind solche, welche in demselben Lösungsmittel lösbar sind, das für das Lösen des pH-sensitiven Materials Verwendung findet und die gewünschten Charakteristiken für das Endprodukt liefert. Solche nicht-pH-sensitive Polymere umfassen Zellulosederivate, wie zum Beispiel Zelluloseacetat, Zelluloseacetatbutyrat, Zelluloseacetatpropionat oder Äthylzellulose, Polysulfon, Polycarbonat, Polyurethan, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyester, Polyalkene, Polystyrene, Polyacrylsäurederivate, wie zum Beispiel Polyacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyäthylmethacrylat und Polyacrylsäureester mit höheren Alkylgruppen, Polyamide, Polyäther sowie Wachse, wie zum Beispiel Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Jojobawachs, Petroleumwachs, Polyäthylenwachs, Paraffinwachs, mikrokristalline Wachse und dergleichen.

[0025] Auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Materialien sind aus drei Gründen vorteilhaft:

1. Sie stellen einen effektiven lichtabsorbierenden Wirkstoff dar und sind zu gelassen für hohe Konzentrationen;
2. sie sind ein effizientes Dispersionsmittel, welches hilft, eine Agglomeration der Teilchen zu verhindern;
3. sie sind preiswert und erlauben einen wirtschaftlichen Einsatz mit hohen Konzentrationen in Agrarprodukten.

[0026] Beispiele für auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Materialien umfassen von Kraft hergeleitete Lignine, alkalische Ligninsulfonate und deren Derivate, wie zum Beispiel Natriumlinginsulfonat, Calciumlinginsulfonat, Natrium-Calciumlinginsulfonat, Calcium-Magnesiumlinginsulfonat, oxidiertes Natriumlinginsulfonat, carboxyliertes Natriumlinginsulfonat, teildesulfoniertes Ligninsulfonat, Ammoniumlinginsulfonat oder Alkali-magnesiumsulfonat.

[0027] Die verbesserten Präparationen der vorliegenden Erfindung können mit Hilfe einer Vielzahl von Beschichtungsverfahren erstellt werden. Derartige Beschichtungsverfahren sind Sprühtrocknen, Sprühbeschich-

ten, Flüssigbeschichten, Tauchbeschichten, Sprühgefrieren, thermische Phaseninversion und dergleichen. Vorzugsweise werden die Präparationen mit einem Verfahren zur Trockensprühbeschichtung hergestellt. Bei diesem Verfahren werden kleine Teilchen des aktiven Inhaltsstoffes mit dem auf Ligninbasis beruhenden Material in einer Lösung des pH-sensitiven Polymers als Lösungsmittel zu einem Brei gemischt, der direkt einer feinen Sprühdüse zugeführt wird. Der Brei wird in eine Trockenkammer gesprüht, in der das Lösungsmittel aus der polymeren Lösung verdunstet und damit das Polymer ausfällt. Diese formt eine Schutzschicht um die kleinen Teilchen des aktiven Inhaltsstoffes sowie des auf Ligninbasis beruhenden lichtabsorbierenden Bestandteils. Danach enthält jedes überzogene Teilchen Bestandteile aus dem schädlingsbekämpfenden aktiven Inhaltsstoff und dem auf Ligninbasis beruhenden lichtabsorbierenden Material, welche zusammengehalten und mit dem pH-sensitiven Polymer beschichtet sind. Diese überzogenen Teilchen werden in herkömmlicher Weise als freifließendes Puder gesammelt.

[0028] Dieses Verfahren ist ähnlich wie herkömmliche Sprühverfahren mit Trocknung, jedoch mit der Ausnahme, daß die Tropfenkonzentration in der Trockenkammer zur Minimalisierung der Agglomeration niedrig gehalten wird. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß die erreichte Partikelgröße von typischerweise 5 bis 20 µm viel kleiner als die erreichbare Partikelgröße von mehr als 300 µm Durchmesser bei Herstellungsverfahren ist, die einer herkömmlichen Sprühtrocknung unterzogen werden. Ein weiterer Unterschied für das Verfahren besteht darin, daß es die Vermischung des schädlingsbekämpfenden Aktivinhaltsstoffes mit der Polymerlösung unmittelbar vor dem Eintritt der Lösung in die Sprühdüse erlaubt, womit der instabile Pestizidinhaltsstoff nur sehr kurze Zeit dem Lösungsmittel ausgesetzt ist und dadurch die Aufrechterhaltung der Aktivität des Inhaltsstoffes verbessert und sichergestellt wird.

[0029] Diese Art der Ummantelung mit einem Sprühtrocknungsverfahren ist preiswert und kann leicht an die Behandlung großer Volumina angepaßt werden. Ferner läßt das Verfahren das Zufügen weiterer Inhaltsstoffe zu der Pestizid-Präparation zu, wie zum Beispiel Freßstimulanzien, Antioxidantien, oberflächenaktive Mittel sowie Dispersionsmittel und dergleichen. Ein weiterer Vorteil dieser Ummantelung durch Sprühtrocknen betrifft die typischen Fermentationsprozesse, die benutzt werden, um viele der aktiven Pestizidinhaltsstoffe zu produzieren. Das bedeutet, das pH-sensitive Polymer und das auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Material kann direkt dem flüssigen Fermentationskonzentrat zugefügt werden, welches den aktiven Pestizidinhaltsstoff enthält. Diese Mischung kann dann sprühgetrocknet werden. Dadurch lassen sich typische Verfahrensschritte des mit einer vorausgehenden Sprühtrocknung des aktiven Inhaltsstoffes und das anschließende Vermischen mit der polymeren Lösung in einem zweiten Schritt des Ummantelungsverfahrens eliminieren.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0030] Mit einem Polymer eingekapselte Präparationen eines schädlingsbekämpfenden aktiven Inhaltsstoffes mit einem Virus mit polyedrischem Kern der Sellerielarve (*Anographa falciferna*) (AfNPV) wurde nach folgendem Verfahren gemäß der Erfindung präpariert. In eine Mischung aus 87% Aceton und 13% Wasser wurde Eudragit S-100 Acrylsäuremethacrylsäurecopolymer (der Firma Röhm Pharma, Deutschland) und auf einer Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material ("Lignin") der Mischung beigefügt sowie für mehrere Stunden gerührt, um das Eudragit pH-sensitive Polymer zu lösen. Es wurden zwei verschiedene Lignine verwendet. Einmal Indulin AT (von Westvaco, Charleston Heights, SC), das ein pH-sensitives relativ wasserlösliches Lignin ist und ferner D-435-1 (der Firma Lignotech, Rothschild, WI), welches ein nicht pH-sensitives; jedoch verhältnismäßig leicht wasserlösliches Lignin ist. Die Suspension des AfNPV mit $4,5 \times 10^9$ Einschlußkörperchen (PIB) pro Gramm wird der Eudragit/Lignin-Mischung kurz vor dem Versprühen beigefügt. Die sich daraus ergebende Suspension wird mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in einer Menge von 50 ml/min in eine Zweiflüssigkeits-Sprühdüse gepumpt, die die flüssige Suspension unter Zugabe von Luft atomisiert und in eine Trockenkammer sprüht, die etwa einen Durchmesser von 1 m bei einer Höhe von 4 m hat. Die Trockenkammer wird auf Raumtemperatur gehalten und ermöglicht das Verdunsten des Lösungsmittels und die Verfestigung der Teilchen, bevor sie den Boden der Kammer erreichen. Die verfestigten Teilchen, die das Lignin und den Pestizidinhaltsstoff AfNPV in Eudragit gekapselt enthalten, werden unter Benutzung eines am Boden der Kammer angebrachten Zyklonseparators gesammelt.

[0031] Im Vergleich dazu werden die ligningekapselten Teilchen gemäß der WO 92/19102 A1 unter Verwendung desselben pH-sensitiven Polymers (Eudragit S-100) und von Indulin AT als Lignin in der in dem Dokument unter Beispiel 1 beschriebenen Weise präpariert, wobei allerdings anstelle von Amdro das AfNPV als aktiver Inhaltsstoff Verwendung findet. Es wurde ebenfalls die Präparation von gekapselten Teilchen nach demselben Verfahren versucht, wobei das besser wasserlösliche Lignin D-435-1 verwendet wurde. Unter den gegebenen pH-Bedingungen wird das Lignin D-435-1 nicht ausgefällt und daher der aktive Inhaltsstoff nicht gekapselt. Um somit den aktiven Inhaltsstoff einzukapseln, muß die Ummantelung mit Hilfe des Eudragit-Polymeres erfolgen. Dieser Versuch war nicht erfolgreich, da keine gekapselten Teilchen des aktiven Inhaltsstoffes

festgestellt werden konnten, womit sich ergibt, daß das Polymer nicht das geeignete Ummantelungsmaterial entsprechend der Offenbarung der WO 92/19102 A1 ist.

[0032] Um die Struktur der Ummantelung für alle diese drei Fälle festzustellen, wurden die drei nach den zwei vorausgehenden Verfahren präparierten Gruppen von Teilchen in destilliertem Wasser ausgewaschen, um das Lignin herauszuwaschen, ohne das Polymer aufzulösen. Zu diesem Zweck wurde 25 mg der Teilchen in einem Liter destilliertem Wasser für 110 Stunden kontinuierlich gerührt. Die Proben wurden anschließend durch ein 5 m- Filter filtriert. Das aus den Teilchen ausgewaschene Lignin wurde mit einer spektrometrischen Analyse ausgemessen und die Anzahl sowie die Größe der nach dem Auswaschen übriggebliebenen Teilchen mit Hilfe eines abtastenden Elektronenmikroskops (SEM – scanning electron microscope) bestimmt.

[0033] Die hergestellte Präparation sowie die Ergebnisse des Auswaschens sind in nachfolgender Tabelle angegeben. Die polymerummantelte und gemäß der Erfindung hergestellte Präparation verlor 6,2% und 23,2% des Lignins während des Auswaschens. Es wurden jedoch keine Partikel in der Waschlösung festgestellt, das heißt, daß alle Teilchen intakt blieben und groß genug waren, um vom Filter zurückgehalten zu werden. Daraus ergibt sich, daß das Polymer und nicht das Lignin das Ummantelungsmaterial ist und daß dieses Material sowohl den aktiven Inhaltsstoff als auch das Lignin kapselt. Eine Überprüfung der Teilchen vor und nach dem Auswaschen mit Hilfe der SEM läßt eine gleiche Erscheinungsform ohne erkennbare Porosität der Oberfläche erkennen, woraus sich der Beweis ergibt, daß sowohl der aktive Inhaltsstoff als auch die Ligninteilchen von dem Polymer ummantelt sind.

[0034] Im Gegensatz dazu verlor die ligninummantelte sowie der WO 92/19102 A1 entsprechende Präparation 9,0% des Lignins während des Auswaschens. Aufgrund des Verlustes des ligninbindenden Wirkstoffes während des Auswaschens wurden 90% der Teilchen entweder aufgelöst oder so weit bezüglich ihrer Größe reduziert, daß sie das Filter passieren konnten. Dieser Teilchenverlust deckt sich mit der Tatsache, daß das Lignin und nicht das Polymer das Ummantelungsmaterial ist. Wenn nämlich das Polymer das Ummantelungsmaterial gewesen wäre, hätten die Teilchen ihr Größe behalten und wären vom Filter zurückgehalten worden.

Präparation	Polymergehalt (Gew.-%)	Ligningehalt (Gew.-%)	Aktiver Inhaltsstoff (Gew.-%)	Auswaschverlust (%)	Teilchenverlust (%)
Eudragit/Indulin*	19,8	79,4	0,8	6,2	0
Eudragit/D-435-1*	19,8	79,4	0,8	23,2	0
Eudragit/Indulin**	20,8	78,4	0,8	9	90

* gemäß der Erfindung

** gemäß der WO 92/190102 A1

Beispiel 2

[0035] Eine polymerummantelte Präparation des granulösen Virus als schädlingsbekämpfenden aktiven Inhaltsstoff gegen den Apfelwickler (*Cydia pomonella*) mit der Abkürzung CMGV wurde nach folgenden Verfahrensschritten gemäß der Erfindung hergestellt. In eine Mischung aus 75% Aceton und 25% Wasser wurde das Polymer und das Lignin gegeben und für mehrere Stunden zum Lösen des Polymer gerührt. Die Standard-Suspension des CMGV enthält etwa 2×10^{12} PIB pro Gramm und etwa 7 Gew.-% Festteilchen. Die Suspension wurde zentrifugiert, um etwa 40 Gew.-% Festteilchen zu erhalten. Kurz vor dem Versprühen wurde die CMGV-Suspension der Polymerlösung beigegeben. Die resultierende Suspension wurde mit demselben Düsentyp in eine Trockenkammer nach dem Beispiel 1 versprüht. Als ummantelndes Polymer wurde Eudragit S-100 und als Lignin Orzan LS, ein Natriumligninsulfonat (von ITT Rayonier, Hoquiam, WA) verwendet. Die ummantelte Präparation enthielt 13 Gew.-% CMGV und 29 Gew.-% Orzan.

[0036] Zum Vergleich wurde die polymerummantelte Präparation des CMGV auf dieselbe Weise mit auf Ligninbasis beruhendem absorbierendem Material und ohne andere lichtabsorbierende Materialien hergestellt. Dazu wurden zwei übliche nicht auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Materialien in den höchstzulässigen Mengen für Getreide (4 Gew.-%) benutzt. Diese Materialien sind:

1. ein Benzotriazol, Tinuvin 328 (von Ciba Geigy Corp., Hawthorne, NY);

2. ein Benzophenon, Hostavin AR08 (von Hoechst Celanese Corp., Somerville, NJ). Jede dieser beiden Präparationen enthält 13 Gew.-% CMGV.

[0037] Die beschriebenen viralen Präparationen wurden bezüglich ihrer Effizienz gegen Apfelwicklerlarven überprüft. Dazu wurden die Präparationen in einem Nährstoff enthaltenden Medium plaziert und neugeborenen Apfelwicklerlarven nach unterschiedlich langen UV-Bestrahlungen angeboten, um danach die Mortalität der Larven zu bestimmen. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, daß die Präparationen mit lichtabsorbierendem Material eine höhere Mortalität als polymerummantelnde Präparationen zeigten, die kein lichtabsorbierendes Material enthielten. Daraus ergibt sich klar, daß die Präparation mit Lignin als lichtabsorbierendem Material zu einem besseren Ergebnis führt als die Präparationen, die herkömmliches nicht auf Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material enthalten.

Präparation (Gew.-%)	% Mortalität nach 0, 5 Std. UV - Bestrahlung	% Mortalität nach 1 Std. UV - Bestrahlung	% Mortalität nach 3 Std. UV - Bestrahlung
58 Eudragit, 29 Orzan, 13 CMGV	100	93	50
87 Eudragit, 13 CMGV	53	nm	10
83 Eudragit, 4 Tinuvin, 13 CMGV	70	37	40
83 Eudragit, 4 Hostavin, 13 CMGV	97	78	30

nm = nicht gemessen

Beispiel 3

[0038] Eine polymerummantelnde Präparation des *Bacillus thuringiensis* (Bt) als schädlingsbekämpfender aktiver Inhaltsstoff wurde im wesentlichen in derselben Weise hergestellt wie für das Beispiel 1 erläutert. Das der Ummantelung dienende Polymer und das Lignin wurden mit purem Aceton gemischt und für mehrere Stunden gerührt, um das pH-sensitive Polymer für die Ummantelung aufzulösen. Kurz vor dem Versprühen wurde das Bt dem Eudragit/Lignin-Gemisch beigefügt. Die sich ergebende Suspension wurde versprüht und die gekapselten Teilchen wie beim Beispiel 1 gesammelt. Das ummantelnde Polymer war Eudragit 5–100 und das Lignin Orzan LS. Die Präparation enthielt 40 Gew.-% Bt, 40 Gew.-% Eudragit und 20 Gew.-% Orzan. Zum Vergleich wurde die polymerummantelnde Präparation des Bt auf dieselbe Weise hergestellt, jedoch ohne die Verwendung von einem auf Ligninbasis beruhenden lichtabsorbierenden Material, sondern vielmehr mit einem lichtabsorbierenden von Lignin verschiedenen Material. Das nicht auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Material war Benzophenon und eine neutralisierte organische Säure, (von Ecogen Inc., Langhorne, Pennsylvania). Die Materialien wurden in einer Konzentration verwendet, wie sie vom Hersteller vorgeschlagen und gemäß den Bestimmungen des US-EPA erlaubt sind.

[0039] Die Aktivität der Bt-Präparationen wurde bezüglich der Widerstandsfähigkeit der Bakterien gegen UV-Licht überprüft, wofür der Anteil des vorhandenen Endotoxin ein Maß ist. Die Präparationen wurden dem UV-Licht für etwa 1 Stunde ausgesetzt und die schädlingsbekämpfende Aktivität dadurch bestimmt, daß der prozentuale Anteil des Verbleibs der ursprünglichen Menge des Bt-Proteinendotoxins bestimmt wurde. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Man kann sehen, daß die Präparation, welche Lignin (Orzan) als lichtabsorbierendes Material enthält, wesentlich effizienter in der Aufrechterhaltung ihrer schädlingsbekämpfenden Aktivität nach der UV-Beleuchtung war als Präparationen, die beides, nämlich kein lichtabsorbierendes Material und auf keiner Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material enthielten.

Präparation (Gew.-%)	Rest - Endotoxin CryIA (%)	Rest - Endotoxin CryII (%)
40 Eudragit, 20 Orzan, 40 Bt	82	98
75 Eudragit, - 25 Bt	30	56
73 Eudragit, 0, 2 Benzophenon, 26, 8 Bt	38	59
71 Eudragit, 4 Neutralisierte organische Säure, 25 Bt	53	68

Beispiele 4–20

[0040] Ummantelte Präparationen des *Bacillus thuringiensis* (Bt) wurden entsprechend dem nachfolgenden Verfahren präpariert. Dem Polymer und dem auf Ligninbasis beruhenden lichtabsorbierenden Material ("Lignin") wurden Aceton zugegeben und für mehrere Stunden zum Lösen des Polymers gerührt. Kurz vor dem Versprühen wurde das Bt zu dem Polymer/Lignin-Gemisch gegeben. Die daraus resultierende Suspension wurde mit einer peristaltischen Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/min einer Zwei-Flüssigkeits-Sprühdüse zugeführt. Diese Sprühdüse atomisierte die Suspension am oberen Ende einer Trockenkammer mit einem Durchmesser von etwa 1 m und einer Höhe von etwa 4 m. Die Trockenkammer wurde auf einer Umgebungstemperatur gehalten, so daß die Teilchen vor dem Erreichen des Kammerbodens ausgefällt wurden. Die ausgefallten Teilchen bestehend aus Lignin und dem aktiven Inhaltsstoff sind mit dem Polymer ummantelt und wurden am Boden der Kammer mit Hilfe eines Zyklonseparators gesammelt. Die Präparationen dieser Beispiele 4–20 waren in folgender Weise ummantelt.

[0041] Das für PVAP benutzte E-735 ist ein Polyvinylacetatphthalat (von Colorcon, West Point, PA); das CAP ist ein Celluloseacetatphthalat (von Eastman Chemicals, Kingspot, TN); Vinac bezieht sich auf Vinac ASB-516, ein Copolymer aus Vinylacetat und Crotonsäure (von Air Products, Allentown, PA); Schellack (von Colony Import und Export Corp., Garden City, NY); Carboset bezieht sich auf Carboset 514A, einem Acrylsäureäthylacrylat-Copolymer (von B.F. Goodrich, Cleveland, OH); Orzan entspricht dem Orzan LS, einem Natriumligninsulfonat (von ITT Rayonier, Hoquiam, WA); D-435-1 und D-435-2 sind Natriumligninsulfonat bzw. Alkaliligninsulfonat (von Lignotech, Rothschild, WI); und Indulin bezieht sich auf Indulin AT, einer gereinigten Form von Kraft-Lignin (von Westvaco, Charleston Heights, SC).

Beispiel Nr.	Polymer	Polymer (Gew.-%)	Lignin Typ	Lignin (Gew.-%)	Bt (Gew.-%)	Anteil Teilchen (Gew.-%)
4	PVAP E-735	50	Orzan	25	25 ²	10 ¹
5	dito	50	dito	25	25	10 ¹
6	dito	50	dito	25	25	10 ³
7	dito	40	dito	20	40	15 ⁴
8	CAP	50	dito	25	25	10 ¹
9	dito	40	dito	20	40	10 ¹
10	dito	40	D-435-1	20	40	10 ¹
11	dito	40	D-435-1	20	40	10 ¹
12	Vinac	40	Orzan	20	40	10 ¹
13	dito	40	D-435-1	20	40	10 ¹
14	dito	40	D-435-1	20	40	10 ¹
15	Schellack	50	Orzan	25	25	20 ⁵
16	dito	40	dito	20	40	15 ⁶
17	dito	40	dito	20	40	15 ⁷
18	dito	30	dito	10	60	15 ⁴
19	dito	40	dito	20	40	44 ⁸
20	Carboset ⁹	31	Indulin	29	40	10 ¹⁰

- 1 in Aceton
- 2 Bt wurde in Form eines wässrigen Breis mit etwa 12% Bt zugeführt
- 3 in 84% Aceton und 16% Wasser
- 4 in 67% Aceton und 33% Wasser
- 5 in Ethanol
- 6 in Methanol
- 7 in Tetrahydrofuran
- 8 in 83% Ethanol und 16% Wasser
- 9 enthält 2% Poyvinylpyrrolidon
- 10 in 80% Aceton und 20% Wasser

Beispiele 21–24

[0042] Ummantelte Präparationen von Bt wurden, wie im Beispiel 1 erläutert, hergestellt, wobei jedoch das Bt und das Orzan in einer wässrigen Suspension (12% Festteilchen) dispergiert und das PVAP in Aceton (mit etwa 7% Festteilchen) gelöst wurde. Diese beiden Flüssigkeiten wurden anschließend vor dem Versprühen gemischt. Es ergaben sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Werte.

Beispiel Nr.	Polymer	Polymer (Gew.-%)	Lignin Typ	Lignin (Gew.-%)	Bt (Gew.-%)	Anteil Teilchen (Gew.-%)
21	PVAP E-735	36	Orzan	19	25	11 ²
22	dito	40	dito	20	20	11 ²
23	dito	50	dito	25	25	8
24	dito	60	dito	30	10	7

- 1 in Wasser
- 2 enthält 1 Gew.-% Ammoniumhydroxid und 20 Gew.-% Melasse

Beispiele 25–37

[0043] Ummantelte Präparationen des granulösen Virus des Apfelwicklers (CMGV) wurden nach folgendem Verfahren hergestellt. Das Polymer und das auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Material ("Lignin") wurden einer Mischung von 75% Aceton und 25% Wasser beigegeben und für mehrere Stunden bis zum Auflösen des Polymers gerührt. In den Beispielen 31, 34 und 35 der nachfolgenden Tabelle enthält die Präparation auch Hostavin ARO-8, einen Benzophenon lichtabsorbierenden Wirkstoff (von Hoechst Celanese, Somerville, NJ). Das CMGV, entweder als Standard ("std") Präparation enthält ungefähr 2×10^{12} Einschlußkörperchen (PIB) pro Gramm und etwa 7 Gew.-% Festkörperchen. Als Larvenpräparation ("larv") sind etwa 5×10^{13} PIB pro Gramm und etwa 14 Gew.-% Festteilchen vorhanden. Das CMGV wurde zentrifugiert, um etwa 40 Gew.-% Festteilchen zu erhalten. Kurz vor dem Versprühen wurde das CMGV der Polymerlösung zugefügt. Die sich ergebende Suspension wurde durch eine Düse versprüht und die umhüllten Teilchen wie im Beispiel 1 gesammelt.

Beispiel Nr.	Polymer	Polymer (Gew.-%)	Lignin Typ	Lignin (Gew.-%)	Bt (Gew.-%)	Virus (Gew.-%)	Anteil Teilchen (Gew.-%)
25	PVAP	58	Orzan	29	std	13	10 ¹
26	dito	55	dito	27	dito	18	8 ²
27	dito	40	dito	20	dito	40	12 ¹
28	dito	65	dito	33	larv	3	10 ¹
29	dito	66	dito	33	dito	1	10 ¹
30	dito	50	dito	10	std	20	10 ³
31	dito	40	dito	20	dito	40	10 ⁴
32	dito	50	dito	16	dito	2	10 ³
33	dito	64	dito	32	dito	3	10 ¹
34	Schellack	60	dito	22	dito	18	8 ⁴
35	dito	40	dito	20	dito	40	8 ⁵
36	dito	40	dito	20	dito	40	9 ⁶
37	Vinac	50	dito	25	dito	25	8 ¹

- 1 in Aceton
- 2 in 82 Gew.-% Aceton und 18 Gew.-% Wasser
- 3 enthält 10 Gew.-% Methylzellulose und 10 Gew.-% Sucrose
- 4 enthält 0, 2 Gew.-% Hostavin
- 5 enthält 0, 1 Gew.-% Hostavin
- 6 in 95% Ethanol und 5% Wasser

Beispiele 38+39

[0044] Die ummantelte Präparation des AfNPV wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt. Das pH-sensitive Polymer war entweder Vinac ASB-516 oder Carboset 514A. Als Lignin wurde Indulin AT benutzt. Die Zusammensetzung der Präparation ist in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Beispiel Nr.	Polymer	Polymer (Gew.-%)	Lignin (Gew.-%)	Virus (Gew.-%)	Anteil Teilchen (Gew.-%)
38	Vinac	49, 6	49, 6	0, 8	9, 3
39	Carboset	49, 6	49, 6	0, 8	9, 3

Beispiel 40

[0045] Bt-Präparationen entsprechend den Beispielen 4, 5, 9, 16 und 22 bis 24 wurden in Bioassay-Tests auf ihre Wirksamkeit gegen Larven der *Spodoptera exigua*, ein übliches Seucheninsekt getestet, und zwar im Vergleich zu der Wirksamkeit eines nicht gekapselten Bt. Bei diesen Tests wurde die anfängliche Wirksamkeit der erforderlichen Konzentration der Präparation für eine Mortalität von 50% der Larven gemessen. Es wurde auch der Schutz einer Anzahl von gekapselten Präsentationen gegen eine UV-Zerstörung bestimmt, indem der Prozentsatz des Bt-Proteinendotoxins (IA und II) gemessen wurde, der nach einer mehrere Perioden umfassenden UV-Bestrahlung übrig blieb. Die Ergebnisse des Bioassay-Tests sind in der folgenden Tabelle aufgezeich-

net.

Beispiel Nr.	Anfängliche Wirksamkeit (ng/Einheit)	Verbleibender Anteil von Endotoxin in % nach UV Bestrahlung					
		1 Std		2 Std		3 Std	
		IA	II	IA	II	IA	II
*	100 - 300	50	85	0	nm	0	nm
4	238	nm	nm	nm	nm	nm	nm
5	142	88	91	41	64	nm	67
22	644	89	93	nm	nm	nm	nm
23	154	79	73	nm	nm	nm	nm
24	333	nm	nm	nm	nm	nm	nm
9	nm	nm	nm	41	62	27	55
16	114	66	62	54	62	23	45

* = Bt nicht ummantelt
 nm = nicht gemessen

[0046] Man kann daraus entnehmen, daß die gekapselten Präsentationen eine beträchtliche Anfangswirksamkeit zeigen und einen wesentlich besseren Schutz gegen eine UV-Beeinträchtigung haben.

Beispiel 41

[0047] Die Bt-Präparation nach Beispiel 9 wurde in einem Feldtest bezüglich ihrer Wirksamkeit gegen *Plutella xylostella* (diamondback moth), *Trichoplusia ni* (cabbage looper) und *Hellula undalis* (cabbage webworm) auf Kohlfeldern in Florida geprüft. Die ummantelte Bt-Präparation wurde in Abständen von 14 Tagen ausgebracht und ihre Wirksamkeit durch Auszählen der Larven im Vergleich mit einer Standard nichtummantelten Bt-Präparation (Cutlass WP, Ecogen Inc. Langhorne, PA) verglichen, welche im 7-Tage-Rhythmus ausgebracht worden ist. Im Verlauf eines einen Monat dauernden Tests in Florida reduzierte die gekapselte Bt-Präparation die Larven der diamondback moth gegenüber den in nicht behandelten Kontrollbereichen im Mittel um etwa 73%. Die Larven des cabbage looper wurden im Mittel um 53% und die Larven des cabbage webworm wurden im Mittel um 100% reduziert. Entsprechende Figuren für ein nicht-ummanteltes Bt-Präparat, das zweimal so häufig ausgebracht wurde, ergab Werte von 82%, 71% und 95%. Somit erreichte man mit der ummantelten Bt-Präparation nahezu die gleiche Wirksamkeit bei nur halb so viel Behandlungsschritten bezüglich der diamondback moth-Larven und der cabbage looper-Larven und eine größere Wirksamkeit bezüglich der cabbage webworm-Larven.

Beispiel 42

[0048] Die gekapselten Bt-Präparationen nach den Beispielen 9 und 18 wurden ebenfalls in Feldtests auf ihre Wirksamkeit gegen die armyworm-Larve überprüft und zwar auf Zuckerrübenfeldern in Kalifornien. Als Vergleichspräparation wurde ein nicht-ummanteltes Bt (Cutlass WP) benutzt und zur Kontrolle auf nicht-behandelten Feldern eingesetzt. Nach einer einmonatigen Testperiode ergab sich für die ummantelte Präparation nach dem Beispiel 6, welche in 14-Tage-Intervallen ausgebracht wurde, nahezu dieselbe Wirksamkeit, wie für die Reduzierung der armyworm-Larven mit der Präparation Cutlass WP, welche jedoch in 7-Tage-Intervallen ausgebracht wurden. Es wurden Bestandsverringerungen von 36% Larven gegenüber 46% ermittelt. Für eine zweiwöchige Testperiode mit einer einzigen Applikation der ummantelten Präparation gemäß Beispiel 15 wurde dieselbe Wirksamkeit für die Reduzierung der armyworm-Larve als mit Cutlass WP erreicht, welches zweimal appliziert worden ist. Es ergab sich eine Reduktion der Larven von 44% gegenüber 50%.

Beispiel 43

[0049] Die ummantelte Bt-Präparation gemäß Beispiel 20 wurde im Labor mit Bioassay-Tests auf ihre Wirksamkeit gegenüber *Heliothis virescens* (tobacco budworm) überprüft, indem die Präparation mit einem Turn-

table-Sprühsystem über Garbanzo-Pflanzen versprüht wurde. Die behandelten Pflanzen und die Kontrollpflanzen wurden in einer UV-Kammer untergebracht und periodisch aus dieser herausgenommen. Die Blätter der Pflanzen wurden abgeschnitten, auf Nährböden plaziert und mit 10 jungen tobacco budworm-Larven verseucht. Die Mortalität wurde 96 Stunden später festgestellt. Sowohl nicht-ummantelte Bt-Partikel als auch Dipel 2E (von Abbott Laboratories, North Chicago, Illinois) Bt emulgierbares Konzentrat wurde in gleicher Weise appliziert. Die Wirksamkeit der Präparationen bezüglich des Schutzes des Bt gegen UV-Schäden wurde dadurch gemessen, daß die Anzahl der Tage mit auf die Hälfte (t_{50}) oder ein Viertel (t_{25}) abnehmende Mortalität gegenüber der ursprünglichen Mortalität ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Behandlung	t_{50} (Tage)	t_{25} (Tage)
Bt ummantelt	4, 1	8, 1
Bt nicht ummantelt	2, 4	4, 8
Dipel 2E	0, 7	1, 1

Beispiel 44

[0050] Die ummantelte Präparation des Beispiels 25 wurde im Feldtest auf ihre Wirksamkeit gegen den Apfelwickler in Californien überprüft, indem die Präparation auf Birnbäume im 14-Tage-Intervall aufgebracht wurde. Nichtummantelte CMGV wurde auf Birnbäume in derselben Plantage im 7-Tage-Intervall zum Vergleich aufgebracht, wobei das nichtummantelte CMGV eine bekannte Lebensdauer von etwa 3 bis 7 Tagen hat. Beide Präparationen wurden von einem Tank aus appliziert unter Verwendung von herkömmlichen luftbetätigten Sprühern. Die Applikation erfolgte über einen Zeitraum von zwei Perioden. Es ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede durch Schäden des Apfelwicklers oder bezüglich der Annehmbarkeit der Früchte im Markt infolge der unterschiedlichen Behandlung. Es stellte sich dabei heraus, daß die Ummantelung gemäß der Erfindung zumindest weitere 7 Tage eines Feldeinsatzes möglich macht.

Beispiel 45

[0051] Ummantelte Präparationen gemäß den Beispielen 27 sowie 29 bis 33 wurden auf ihre Wirksamkeit in Bioassay-Tests überprüft und zwar bezüglich der Wirksamkeit gegen die Larven des Apfelwicklers, indem die ummantelten Präparationen und die nicht-ummantelten CMGV-Standard- und Larven-Präparationen (siehe Beispiele 25 bis 37) auf Virus-Nährböden gebracht und diese den jungen Apfelwicklerlarven nach einer UV-Bestrahlung von 30 und 60 Minuten ausgesetzt. Danach wurde die Anzahl der überlebenden, toten und totgeweihten Larven ausgezählt. Aus der nachfolgenden Tabelle ergibt sich, daß die ummantelten Präparationen nach der UV-Bestrahlung wesentlich wirksamer als die nicht-ummantelten CMGV-Präparationen waren.

Beispiel Nr.	Formulierung	Ausfall in % nach 30 Min. UV Bestrahlung	Ausfall in % nach 60 Min. UV Bestrahlung
--	std nicht ummantelt	70	55
--	larv nicht ummantelt	80	22
27	(std)	100	96
29	(larv)	95	98
30	(std)	98	nm
31	(std)	93	100
32	(std)	89	nm
33	(std)	93	nm

Abkürzungen

NVP Nuclear Polyhedrosis Virus

PVAP Polyvinylacetatphthalat

CAP Zelluloseacetatphthalat

EPA Environmental Protection Agency

AfNPV Anographa falciferna

PIB Einschlußkörperchen (polyinclusion bodies)

SEM abtastendes Elektronenmikroskop (scanning electron microscope)

sCMGV schädlingbekämpfender aktiver Inhaltsstoff gegen den Apfelwickler (codling moth granulosis virus)

Bt Bacillus thuringiensis

Patentansprüche

1. Pestizid-Zusammensetzung, bestehend aus:

a) Teilchen mit einem pestizidaktiven Inhaltsstoff,

b) einem nicht auf Ligninbasis beruhenden pH-sensitiven Polymer, welches die Teilchen des pestizidaktiven Inhaltsstoffes ummantelt und

c) einen lichtabsorbierenden Wirkstoff,

dadurch gekennzeichnet,

daß ein auf Ligninbasis beruhendes lichtabsorbierendes Material zusammen mit den Teilchen des pestizidaktiven Inhaltsstoffes von dem nicht auf Ligninbasis beruhenden pH-sensitiven Polymer ummantelt ist.

2. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pH-sensitive, nicht auf Ligninbasis beruhende Polymer einen der nachfolgenden Polymere umfaßt, nämlich Zelluloseacetatphthalat, Polyvinylacetatphthalat, Vinylacetat- und Crotonsäurecopolymere, Acryl- und Methacrylsäure sowie -ester und deren Copolymere und ferner Schellack.

3. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pestizidaktive Inhaltsstoff aus einem der folgenden Stoffe, nämlich einem bakteriellen Insektizid, einem viralen Insektizid, einem pilzartigen Insektizid, einem protozoenen Insektizid, einem Avermectin, einem Milbemycin, und/oder einem Insektenwachstumsregulator ausgewählt ist.

4. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pestizidaktive Inhaltsstoff aus einer schädlingbekämpfenden Variation des Bacillus thuringiensis besteht.

5. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pestizidaktive Inhaltsstoff ein Virus mit polyedrischem Kern (NPV) ist.

6. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Virus mit polyedrischem Kern der Virus Anographa falcifera ist.

7. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pestizidaktive Inhaltsstoff ein granuloser Virus des Apfelwicklers ist.

8. Pestizid-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das auf Ligninbasis beruhende lichtabsorbierende Material umfaßt: ein Kraft-abgeleitetes Lignin, ein Lignin ausgewählt aus Natriumligninsulfonat, Calciumligninsulfonat, Natrium-Calciumligninsulfonat, Calcium-Magnesiumligninsulfonat, oxidiertes Natriumligninsulfonat, carboxyliertes Natriumligninsulfonat, partiell desulfoniertes Ligninsulfonat und/oder Ammoniumligninsulfonat.

9. Pestizid-Zusammensetzung , bestehend aus

a) einer Präparation des Bacillus thuringiensis und

b) Natriumligninsulfat,

dadurch gekennzeichnet, daß beide Bestandteile mit einem Polymer aus einem der nachfolgenden Substanzen ummantelt sind: Zelluloseacetatphthalat, Polyvinylacetatphthalat, Vinylacetat- und Crotonsäure-Copolymere, Acryl- und Methacrylsäure sowie -ester und deren Copolymere und/oder Schellack.

10. Pestizid-Zusammensetzung, bestehend aus:

a) ein Virus mit polyedrischem Kern und

b) Natriumligninsulfonat,

dadurch gekennzeichnet, daß beide Bestandteile von einem Polymer ummantelt sind, ausgewählt aus folgenden Stoffen: Zelluloseacetatphthalat, Polyvinylacetatphthalat, Vinylacetat- und Crotonsäure-Copolymere, Acryl- und Methacrylsäure und -ester sowie deren Copolymere und Schellack.

11. Pestizid-Zusammensetzung, bestehend aus

a) Granulose-Viren des Apfelwicklers,

b) Natriumligninsulfonat,

dadurch gekennzeichnet,

daß beide Inhaltsstoffe in einem Polymer gekapselt sind, bestehend aus Zelluloseacetatphthalat, Polyvinylacetatphthalat, Vinylacetat- und Crotonsäure-Copolymere, Acryl- und Methacrylsäure und -ester sowie deren Copolymere und Schellack.

12. Pestizid-Zusammensetzung, bestehend aus

a) einem Avermectin und

b) Natriumligninsulfonat,

dadurch gekennzeichnet,

daß beide Inhaltsstoffe von einem Polymer ummantelt sind, bestehend aus: Zelluloseacetatphthalat, Polyvinylacetatphthalat, Vinylacetat- und Crotonsäure-Copolymere, Acryl- und Methacrylsäure und -ester sowie deren Copolymere und Schellack.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen