



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **273 767 A5**

4(51) A 01 N 57/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 309 363 1	(22)	24. 11. 87	(44)	29. 11. 89
(31)	06/934071	(32)	24. 11. 86	(33)	US
(71)	siehe (73)				
(72)	Mahmood, Tariq, US				
(73)	American Cyanamid Company, 1937 West Main Street, Stamford, Conn. 06904-0060, US				
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD				
(54)	Pestizide Zusammensetzung				

(55) pestizide Dispersionsharz-Zusammensetzungen, Bekämpfung, Bodenschädlinge, Verfahren, Herstellung, Diethyl-S-[[[(1,1-Dimethylethyl)thio]methyl]phosphoridithioat, 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat
 (57) Die Erfindung betrifft eine pestizide Zusammensetzung. Die vorliegende Erfindung betrifft neue, trocken vermischte, strangpreßbare pestizide Harzzusammensetzungen, strangpreßbare pestizide Harzzusammensetzungen und pelletisierte pestizide Harzzusammensetzungen, die als aktiven Bestandteil 0,0-Diethyl-S-[[[(1,1-dimethylethyl)thio]methyl]phosphordithioat, 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat oder eine pestizide chemische Verbindung enthalten, worin die technische Güte der pestiziden chemischen Verbindung eine dermale oder orale LD₅₀ von weniger als 50 mg/kg aufweist, gemessen an Ratten oder Kaninchen. Die neuen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind gekennzeichnet durch eine bemerkenswert verringerte Säugertoxizität und sind im wesentlichen frei von Staub. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der vorliegenden zuverlässigen pestiziden Harzzusammensetzungen.

Patentansprüche:

1. Pestizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie enthält: etwa 1,0 bis 65,0 Massenanteile in % eines Pestizids, wobei die technische Qualität des Pestizids eine orale und/oder dermale LD50, gemessen an Ratten oder Kaninchen, von weniger als 50 mg/kg beträgt; etwa 5,0 bis 60,0 Masseanteile in % eines Polyvinyl-Dispersionsharzes mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von etwa 200 000 bis 400 000; etwa 0,2 bis 2,0 Masseanteile in % eines Wärmestabilisierungsmittels oder Gemisches von Wärmestabilisierungsmitteln für das Harz; etwa 0,0 bis 1,0 Massenanteile in % eines Gleitmittels; etwa 0,0 bis 50 Masseanteile in % eines sekundären Plastifizierungsmittels; etwa 0,0 bis 80,0 Massenanteile in % eines mineralischen Additivs; und etwa 2,0 bis 30,0 Massenanteile in % gefälltes Silica-Material, eines sorptiven Trägers; wobei die pestizide Zusammensetzung ein Feststoff ist und eine verringerte Säugertoxizität aufweist.
2. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gefällte Silica-Material Siliciumdioxid ist.
3. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid Terbufos, Phorate, Fonofos, Phosfolan, Aldicarb, Demeton, Ethoprophos, Thionazin, Carbofuran, Isofenphos, Disulfoton oder Fensulfothion ist.
4. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-[[[(1,1-dimethylethyl)-thio]methyl]phosphordithioat ist.
5. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)-phosphordithioat ist.
6. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie enthält: etwa 4,0 bis 65,0 Massenanteile in % des Pestizids; etwa 5,0 bis 60,0 Massenanteile in % des Polyvinyl-Dispersionsharzes mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von etwa 260 000 bis 340 000; etwa 0,2 bis 1,0 Massenanteile in % des wärmestabilisierenden Mittels oder eines Gemisches davon; etwa 0,0 bis 2,0 Massenanteile in % des Gleitmittels; und etwa 3,0 bis 6,0 Massenanteile in % Siliciumdioxid.
7. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid Terbufos, Phorate, Fonofos, Phosfolan, Aldicarb, Demeton, Ethoprophos, Thionazin, Carbofuran, Isofenphos, Disulfoton oder Fensulfothion ist.
8. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-[[[(1,1-Dimethyl-ethyl)thio]methyl]phosphordithioat ist.
9. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)-phosphordithioat ist.
10. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie enthält: etwa 1,0 bis 30,0 Massenanteile in % des Pestizids; etwa 5,0 bis 60,0 Massenanteile in % des Polyvinyldispersionsharzes; etwa 0,2 bis 2,0 Massenanteile in % des wärmestabilisierenden Mittels oder eines Gemisches wärmestabilisierender Mittel für das Harz; etwa 0 bis 2,0 Massenanteile in % des Gleitmittels; etwa 0,0 bis 50,0 Massenanteile in % des sekundären Plastifizierungsmittels; etwa 20,0 bis etwa 80,0 Massenanteile in % des mineralischen Additivs; und etwa 2,0 bis 30 Massenanteile in % SiO₂.
11. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid Terbufos, Phorate, Fonofos, Phosfolan, Aldicarb, Demeton, Ethoprophos, Thionazin, Carbofuran, Isofenphos, Disulfoton und Fensulfothion ist.
12. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-[[[(1,1-Dimethylethyl)-thio]methyl]phosphordithioat ist.
13. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat ist.
14. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyvinyldispersionsharz Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol ist; das sekundäre Plastifizierungsmittel ein organisches Phthalat, organisches Phosphat, organisches Adipat, epoxidiertes Tallöl, epoxidiertes Pflanzenöl, organisches Trimellitat oder organisches Citrat ist; das Stabilisierungsmittel ein Metallstearat, Erdalkalimetallstearat, epoxidiertes Pflanzenöl, organischer Zinnkomplex oder organisches Phosphit ist; das Gleitmittel ein Erdalkalimetallstearat, Stearinsäure, Paraffinwachs, Amidwachs, Magnesium-, Blei- oder Aluminiumstearat oder ein niedermolekulares Polyethylen ist; und das mineralische Additiv ein Erdalkalimetallsulfat oder -carbonat, Ton, Glimmer, Wallstonit oder Zelluloseprodukt ist.

15. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das PVC-Dispersionsharz eine durchschnittliche Molekülmasse etwa 260 000 bis 340 000 aufweist.
16. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das PVC-Dispersionsharz eine durchschnittliche Molekülmasse von etwa 260 000 bis etwa 340 000 aufweist.
17. Pestizide Harz-Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie enthält: etwa 1,0 bis 30,0 Massenanteile in % eines Pestizids, wobei die technische Qualität des Pestizids eine orale und/oder dermale LD50, gemessen an Ratten oder Kaninchen, weniger als 50 mg/kg aufweist; etwa 5,0 bis 60,0 Massenanteile in % eines Polyvinylchlorid-Dispersionsharzes mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von etwa 200 000 bis 400 000; etwa 0,2 bis 1,5 Massenanteile in % eines Harzstabilisierungsmittels; etwa 0,2 bis 25,0 Massenanteile in % eines sekundären Plastifizierungsmittels; etwa 20,0 bis 55,0 Massenanteile in % eines mineralischen Additivs; etwa 0,0 bis 2,0 Massenanteile in % eines Gleitmittels; und etwa 2,0 bis 30,0 Massenanteile in % SiO₂; wobei die pestizide Zusammensetzung pelletisiert ist und eine verringerte Säugertoxizität aufweist.
18. Pestizide Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die pestide Zusammensetzung eine verlängerte, verstärkte biologische Aktivität aufweist.
19. Pestizide Harz-Zusammensetzung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-[[[(1,1-dimethylethyl)-thio]methyl]phosphordithioat oder 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat ist.
20. Pestizide Harzzusammensetzung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Harzstabilisierungsmittel ein Metallstearat von Erdalkalien, Calcium/Zink-Stearat, epoxidiertes Sojabohnenöl oder Gemische davon ist; das sekundäre Plastifizierungsmittel ist Butylbenzylphthalat, Trikresylphosphat, Sojabohnenöl, Trioctylmellitat, Diisononylphthalat, organische Citrate, Acetyltributylcitrat oder Gemische davon; und das mineralische Additiv sind Erdalkalimetallsulfate, Erdalkalimetallcarbonate, Ton, Glimmer, Wallstonit, Celluloseprodukte oder Gemische davon.
21. Verfahren zur Herstellung einer pelletisierten pestiziden Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung enthält: etwa 1,0 bis 65,0 Massenanteile in % eines Pestizids, wobei die technische Qualität des Pestizids eine orale oder/und dermale LD50, gemessen an Ratten oder Kaninchen, von weniger als 50 mg/kg aufweist; etwa 5,0 bis 60,0 Massenanteile in % eines Polyvinylsuspensionsharzes mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von etwa 260 000 bis 340 000; etwa 0,2 bis 2,0 Massenanteile in % eines wärmestabilisierenden Mittels oder eines Gemisches wärmestabilisierender Mittel für das Harz; etwa 0,0 bis 1,0 Massenanteile in % eines Gleitmittels; etwa 0,0 bis 50,0% eines sekundären Plastifizierungsmittels; etwa 0,0 bis 80,0 Massenanteile in % eines mineralischen Additivs; und etwa 2,0 bis 30,0 Massenanteile in % SiO₂; wobei das Verfahren besteht in trockenem Vermischen in einem Intensivmischer bei einer Temperatur von etwa 90 bis 110°C eines Gemisches von 1,0 bis 65,0 Massenanteile in % des Pestizids, 5,0 bis 60,0 Massenanteile in % des Polyvinylharzes, 0,2 bis 2,0 Massenanteile in % des Stabilisierungsmittels und 0,0 bis 1,0 Massenanteile in % des Gleitmittels; Kühlen des Gemisches; Zumischen zu dem gekühlten Gemisch etwa 0,0 bis 50,0 Massenanteile in % des sekundären Plastifizierungsmittels, 0,0 bis 80,0% des Füllstandes und 2,0 bis 30,0 Massenanteile in % SiO₂; Einführen des auf diese Weise hergestellten Gemisches in einen Extruder oder in eine Schmelzpumpe; Erhitzen dieses Gemisches auf etwa 150 bis 180°C; Extrudieren des erhitzten Gemisches durch ein Mundstück; Schneiden des Extrudates in Pellets; Einbringen der auf diese Weise geformten Pellets in einen Wasserstrom, der sie zu einem Filter transportiert, an dem das Wasser von den Pellets getrennt wird; und Trocknen der Pellets.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid Terbufos, Phorate, Fonofos, Phosfolan, Aldicarb, Demeton, Ethoprophos, Thionazin, Carbofuran, Isafenphos, Disulfoton oder Fensulfothion ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-[[[(1,1-dimethylethyl)thio]methyl]-phosphordithioat ist.
24. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat ist.

25. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß 1,0 bis 3,0 Massenanteile in % des Pestizids trocken vermisch werden mit 5,0 bis 60 Massenanteile in % des Polyvinylchlorid-Dispersionsharzes mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von 260 000 bis 340 000, 0,2 bis 2,0 Massenanteile in % des Stabilisierungsmittels für das Harz und 0,1 bis 1,0 Massenanteile in % des Gleitmittels bei einer Temperatur von etwa 90 bis 100°C; 0,2 bis 25 Massenanteile in % des sekundären Plastifizierungsmittels, 20,0 bis 80,0 Massenanteile in % des mineralischen Additivs und 3,0 bis 6,0 SiO₂ hinzugemischt werden; das erhaltene Gemisch auf etwa 150 bis 180°C erhitzt wird; extrudiert und pelletisiert wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pestizid 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat, 0,0-Diethyl-S-[z(1,1-dimethylethyl)thio]methyl]phosphordithioat oder Gemische dieser Verbindungen ist.
27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sekundäre Plastifizierungsmittel organisches Phthalat, organisches Phosphat, organisches Adipat, epoxidiertes Tallöl, epoxidiertes Pflanzenöl, organisches Trimellitat, organisches Citrat oder Gemische davon ist; das Stabilisierungsmittel ist Metallstearat, Erdalkalimetallstearat, Calcium/Zink-Stearat, epoxidiertes Pflanzenöl, ein organischer Zinnkomplex, organisches Phosphit oder Gemische davon; das Gleitmittel ist ein Erdalkalimetallstearat, Stearinsäure, Paraffinwachs, Amidwachs, Magnesium-, Blei- oder Aluminiumstearat, ein niedermolekulares Polyethylen oder Gemische davon; und das mineralische Additiv ist ein Erdalkalimetallsulfat oder -carbonat, ein Ton, Glimmer, Wallstonit oder ein Celluloseprodukt oder Gemische davon.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft sichere pestizide Dispersionsharz-Zusammensetzungen, die vorher toxische Hautwirkungen des aktiven Pestizids zeigten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Beispiele aktiver Bestandteile, die zuverlässig in den vorliegenden Zusammensetzungen enthalten sein können, sind 0,0-Diethyl-S-[(1,1-dimethylethyl)thio]methyl]phosphordithioat, das auch als Terbufos bekannt ist, sowie 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)phosphordithioat, das auch als Phorate bekannt ist. Die US-PS 2586655 beschreibt diese Verbindungen allgemein, und die US-PS 2596076 beschreibt Terbufos und die US-PS 2759010 Phorate.

Sowohl Terbufos als auch Phorate sind wirksame Boden- und systemische Insektizide/Nematizide und in der ganzen Welt kommerziell eingesetzt. Obgleich diese Verbindungen wirksame Insektizide/Nematizide sind, sind sie leider toxisch gegenüber Säugern, wenn sie in das Kreislaufsystem der Säuger über den Verdauungsweg, durch Einatmen oder Absorption über die Haut gelangen. Diese Toxizität wird durch die LD₅₀-Werte dieser Verbindungen anschaulicher. Der akute orale LD₅₀-Wert von technischem Phorat in Ratten beträgt 1,6–3,7 mg/kg und von technischem Terbufos 1,6 mg/kg. Die akuten dermalen Toxizitäten in Ratten sind 2,5–6,2 mg technisches Phorat/kg und 7,4 mg technisches Terbufos/kg Tier. Gleichfalls sind auch die akuten dermalen Toxizitäten beim Kaninchen 3,1–6,4 technisches Phorat/kg Tier und 1,0 mg technisches Terbufos/kg Tier. Daraus ist die potentielle Gefahr für diejenigen Menschen ersichtlich, die dem Umfang mit Pestiziden ausgesetzt sind, wie sie Terbufos und Phorate darstellen sowie andere derartige Pestizide mit akuten oralen und/oder dermalen Toxizitäten von weniger als etwa 50 mg/kg. Diejenigen Menschen, die der Einwirkung derartiger Pestizide bei der Herstellung, beim Verkauf, Umgang, Transport und bei der Verwendung ausgesetzt sind, tragen ein hohes Risiko. Diese potentiellen Gesundheitsprobleme bei der Sicherheit haben die Versuche beschleunigt, die LD₅₀-Werte dieser Pestizide zu verbessern und Zusammensetzungen zu schaffen, die bessere Grenzwerte bei der Sicherheit zeigen als die original erhältlichen. Die US-PS 4059700 betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Sicherheit von Terbufos. Es wird Montmorillonit-Ton als Träger für Terbufos und Phorate eingesetzt. Diese Zusammensetzung sieht ein Produkt vor mit einer LD₅₀ dermalen Toxizität bei Kaninchen von etwa 27–37 mg/kg. Dadurch ist die dermale Toxizität zwei- bis dreimal geringer als die bei den Zusammensetzungen, die man vor dieser Erfindung kannte. Die US-PS 4485103 und 4343790 verbessern ebenfalls den Sicherheitsgrenzwert von insektiden-nematiziden Zusammensetzungen, die Terbufos oder Phorate enthalten.

Das Überziehen eines inerten sorptiven oder nicht-sorptiven, granulierten Trägers, der mit Terbufos oder Phorate getränkt oder überzogen ist, mit einem fein verteilten sorptiven Substrat und einem Acrylpolymeren führt zu einer sicheren Zusammensetzung, wie durch dermale LD₅₀-Werte beim Kaninchen von etwa 40 und 80 mg/kg gezeigt werden konnte. Obschon diese Erfindungen die dermalen Toxizitäten von Pestiziden wie Terbufos und Phorate verbessern, wird eine wirksame pestizide Zusammensetzung vom Harztyp mit verringerter Toxizität, mit Restaktivität und guter biologischer Aktivität noch immer benötigt.

Die US-PS 4554155 schützt gesteuert-freisetzende Zusammensetzungen, die eine breite Vielfalt dort aufgeführter Pestizide enthalten kann, einschließlich Phorate. Diese gesteuert-freisetzenden Zusammensetzungen enthalten speziell Kraftlignin und ein bioabbaubares, wasserunlösliches, organisches Polymeres, das das Pestizid durch strukturellen Abbau der äußeren Oberflächen freisetzt. Diese Zusammensetzungen basieren auf einer Erosion der Matrix, um die Freisetzung des Pestizids zu steuern. Wenn die Oberflächen solcher Zusammensetzungen den Umweltbedingungen ausgesetzt werden, führt das zu einem Verlust des strukturellen Zusammenhaltes des Polymeren und/oder zu dessen Bruch. Somit werden neue Oberflächen des biologisch aktiven Material-Polymeren den Umweltbedingungen ausgesetzt für die weitere Freigabe der Komponente.

Es wurden auch Harze in Tierhalsbändern oder -erkennungsmarken eingesetzt, um eine Vielzahl von Ektoparasiten zu bekämpfen, die diese Tiere befallen. So beschreibt beispielsweise die US-PS 4 150 109 pestizide Tierhalsbänder, die Diazinon oder Diazoxon enthalten, eine feste makromolekulare Substanz, ausgewählt unter festen Vinyl- und Vinylidenverbindungen, sowie einen Weichmacher. Etwa vierzig Organophosphate sind für die mögliche Einbeziehung in diese Tierhalsbänder aufgeführt, wobei allerdings Terbufos und Phorate nicht unter diesen aufgeführten Pestiziden sind. Das ist allerdings nicht gänzlich überraschend, da Terbufos und Phorate systemische Boden- und Pflanzeninsektizide sind und extrem toxisch gegenüber Säugern sind.

Ein anderes Tierhalsband, das ein Pestizid enthält, ist in der US-PS 4 134 977 und 4 158 051 beschrieben. Diese Greenberg-Tierhalsbänder sind mit Dimethyl-1,2-dibrom-2,2-dichlorethylphosphat hergestellt, das üblicherweise als Naled bezeichnet wird, ein plastiziertes Polyvinylchlorid, ein im wesentlichen nicht flüchtiges Carbamat und ein Steuerungsmittel für die Oberflächenporosität wie Chloracetaldehyd, Chloral, Bromacetaldehyd, Bromal oder ähnliches. Diese Zusammensetzungen sehen eine gesteuerte Freisetzung des Insektizids vor als eine das Tier umgebende Dampfphase und als Pulver, das über die Haut des Tieres wandert.

Die US-PS 198 782 schützt eine Methode zur Herstellung eines polymeren, gesteuert freisetzenden Pestizids durch Granulieren eines laminierten, bahnförmigen Materials, das eine nicht-poröse polymere Bahn, einen polymeren Kernfilm, der Phorate oder andere Insektizide enthält, und eine zweite feste nicht-poröse polymere Bahn aufweist, die an dem das Insektizid enthaltenden polymeren Kernmaterial haftet. Der auf diese Weise hergestellte Sandwich wird dann in granulierten Teilchen zerhackt. Man erhält eine Insektenbekämpfung mit den auf die beschriebene Weise hergestellten granulierten insektiziden Zusammensetzungen. Wenn allerdings die laminierten Materialien in die für den Feldeinsatz erforderlichen Größen zerschnitten werden, wird die ausgedehnte Aktivität verloren und es scheint, daß nur wenig oder keine Sicherheit erreicht wird.

Andere Harzzusammensetzungen sind in der US-PS 4 041 151 und 4 145 409 beschrieben. In diesen zwei Patenten ist die Herstellung von insektiziden und akariziden Harzzusammensetzungen geschützt, die zu flexiblen Tierhalsbändern zum Anbringen bei Tieren verformt wurden, um diese Tiere gegen den Angriff und/oder den Befall von Insekten und Akariden zu schützen. Diese Zusammensetzungen sind allerdings in erster Linie dazu bestimmt, ein insektizides oder akarizides Mittel mit relativ geringer Säugertoxizität auf die Haut und den Körper eines Tieres zu übertragen. Pestizide mit hoher Säugertoxizität sind nicht für die Einarbeitung in Harze aufgeführt. Es ist auch nicht gesagt, daß eine solche Einarbeitung ein Konzentrat oder eine Zusammensetzung mit merklich verbesserter Sicherheit ergeben kann.

Weiterhin sieht die US-PA „6/933842“ (Cannelongo) Zusammensetzungen für die Sicherung vor Gefahren vor, die mit den Pestiziden der vorliegenden Erfindung verbunden sind. Zwei weitere US-Patentanmeldungen (Mahmud et al.) „6/934070“ und (Cannelongo et al.) „6/934069“ betreffen sorptive und nicht-sorptive Zusammensetzungen, die bestimmte Harze für die Sicherung der Pestizide der vorliegenden Erfindung verwenden.

Obgleich daher die oben genannten Literaturstellen Phorate, Terbufos und/oder andere pestizide Zusammensetzungen mit verringerter dermalen Toxizität und/oder verlängerter Restaktivität vorsehen, erscheint die beschriebene Technologie nicht ausreichend, den Grenzwert der Sicherheit oder die oralen und/oder dermalen LD50-Werte soweit zu erniedrigen, daß sie diese Pestizide aus der Kategorie gefährlicher Pestizide entfernt.

Zu diesem potentiellen Problem kommt hinzu, daß PVC (polyvinylchlorid)-Zusammensetzungen, die hoch-toxische pestizide Mittel enthalten, nicht einfach durch simples Einarbeiten des Pestizids in das PVC herzustellen sind. Die Schüttdichte für die direkte Applikation geht verloren und die effektive verlängerte Insektenbekämpfung, d. h. über die gesamte Wachstumsaison, plus notwendige Sicherheit bei der Handhabung des Endproduktes ist nicht vorhanden.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung sieht eine gegenüber dem Stand der Technik erfolgreiche Lösung dieser unbeantworteten Probleme vor, indem sie neue, trocken vermischte, extrudierbare pestizide Dispersionsharz-Zusammensetzungen und pelletisierte pestizide Harzzusammensetzungen bereitstellt, in Form eines Konzentrats oder als Endprodukt, die gesteigerte Sicherheit und wirksame Restaktivität des Produktes miteinander verbinden.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, pestizide Zusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung vorzusehen, worin die Zusammensetzungen ein hoch-toxisches pestizides Mittel enthalten, ein ausgewähltes Polyvinylchlorid-Dispersionsharz mit entsprechenden physikalischen und chemischen Eigenschaften, ausgewählte Weichmacher, ausgewählte Harzstabilisatoren, Gleitmittel und mineralische Additive. Überraschenderweise ergeben diese Zusammensetzungen ein landwirtschaftlich nützliches Produkt, das durch Nicht-Stauben, bemerkenswert verringerte Säugertoxizität, signifikant erhöhte Schüttdichte und verlängerte Restaktivität gekennzeichnet ist.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist eine pestizide Zusammensetzung, insbesondere eine Zusammensetzung, die toxische Pestizide enthält, mit einer niedrigen LD50, sowie solche Pestizide vorzusehen, die in einer Form vorliegen mit signifikant verbesserter dermalen Säugertoxizität, verbesserter insektizid-nematizider Aktivität und verlängerter Restwirksamkeit.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung ist es, eine pestizide Zusammensetzung mit einem Sicherheitsgrenzwert bereitzustellen, wie er in vorher erhältlichen Zusammensetzungen mit den genannten Pestiziden nicht gefunden wurde.

Diese und andere Ziele der vorliegenden Erfindung werden durch die detaillierte Beschreibung der Erfindung erreicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft sichere pestizide Dispersionsharz-Zusammensetzungen zur Bekämpfung von aus dem Boden stammenden Schädlingen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die neuen sicheren Dispersionsharz-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind trocken vermischte, extrudierbare (stranggepreßte) Harzzusammensetzungen, extrudierte pestizide

Harzzusammensetzungen, die Pestizide enthalten, deren dermale LD50 bei technischer Güte (Reinheit) der Pestizide weniger als 50 mg/kg beträgt, gemessen an Ratten oder Kaninchen. Die Erfindung betrifft auch das bemerkenswerte Verfahren zur Herstellung der vorliegenden sicheren pestiziden Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden entweder als Konzentrate oder als fertige Endprodukte hergestellt. Die Konzentrate werden hergestellt durch trockenes Vermischen von etwa 0,4 bis 65 Massenanteile in %, vorzugsweise etwa 10,0 bis 50 Massenanteile in % eines Pestizids mit einer oralen und/oder dermalen LD50 von weniger als 50 mg/kg, gemessen an Ratten oder Kaninchen; und etwa 5,0 bis 60 Massenanteile in % eines Polyvinylharzes mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von etwa 200 000 bis 400 000, vorzugsweise etwa 260 000 bis 340 000. Zusätzlich werden hinzugegeben etwa 0,2 bis 1,5 Massenanteile in %, vorzugsweise etwa 0,2 bis 1,0 Massenanteile in % eines Stabilisierungsmittels oder eines Gemisches von wärmestabilisierenden Mitteln für das Harz und etwa 0,0 bis 2,0 Massenanteile in % eines Gleitmittels. Etwa 2,0 bis 30,0 Massenanteile in % gefälltes Silikanmaterial ergeben eine erhöhte sorptive Kapazität für flüssige Pestizide in dem trockenen Gemisch.

Zu Pestiziden, die in Konzentration und fertigen Endprodukten der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, gehören die folgenden, die jedoch keine einschränkende Aufzählung darstellen sollen: 0,0-Diethyl-S-[[[1,1-Dimethylethyl]thio]methyl]-phosphordithioat, (Terbufos); 0,0-Diethyl-S-(ethylthiomethyl)-phosphordithioat, (Phorate); (±)-0-Ethyl-S-phenylethylphosphon-dithioat, (Fonofos); Diethyl-1,3-dithiolan-2-yliden-phosphor-amidat, (Phospholan); 2-Methyl-2-(methylthio)-propionaldehyd-0-methylcarbamoyloxin, (Aldicarb); 0,0-Diethyl-2-ethylthioethyl-phosphorthioat (Demeton); 0-Ethyl-S,S-dipropylphosphordithioat, (Ethoprophos); 0,0-Diethyl-0-2-pyrazinylphosphorthioat (Thionazin); 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbammat (Carbofuran); 1-Methylethyl-2-[[ethoxy-[(1-methylethyl)amino]-phosphinthiolyloxy]benzoat, (Isufenfos); 0,0-Diethyl-S-2-ethylthioethylphosphordithioat, (Disulfoton); und 0,0-Diethyl-0-4-(methylsulfinyl)phenylphosphorthioat, (Fensulfotion) und ähnliche Verbindungen. Terbufos und Phorate sind in den Konzentraten und fertigen Endprodukten dieser Erfindung besonders bevorzugt, da beide ausgezeichnete Plastifizierungsmittel sind sowie überlegene Boden- und systematische Pestizide.

Diese beiden Verbindungen sind für die Bekämpfung von Bodenseksten und -nematoden, die das Wurzelsystem der Pflanzen angreifen, hochwirksam. Sie sind auch wirksam für die Bekämpfung beißender und saugender Insekten und Spinnen, die sich vom Blattwerk oder Flüssigkeiten von Pflanzen ernähren.

Obgleich diese Erfindung speziell darauf ausgerichtet ist, die Sicherheit im Umgang mit sehr toxischen Chemikalien zu verbessern, deren akute orale oder dermale LD50's, gemessen an Ratten oder Kaninchen, 50 mg/kg oder weniger beträgt, kann die Erfindung auch dahingehend eingesetzt werden, die Sicherheit beim Umgang mit anderen Chemikalien zu verbessern, auch völlig toxischen, die keine LD50 von 50 mg/kg aufweisen. Beispielsweise können Verbindungen mit einer akuten oralen oder akuten dermalen Toxizität von etwa 50 mg/kg bis etwa 300 mg/kg oder sogar 500 mg/kg in Übereinstimmung mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung mit den Vorteilen erhöhter Sicherheit und leichterer Handhabung hergestellt werden. Zu Chemikalien dieser Kategorie gehören Chlorpyrifos, Bufencarb, Fenthion und ähnliche.

Darüber hinaus weisen die pestiziden Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine gesteigerte verlängerte biologische Aktivität auf, wodurch die Applikation für den Landwirt einfacher wird.

Die Konzentratzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung lassen eine wirksame und weniger gefährliche Art des Transports hoch toxischer Pestizide zu, d. h. von Pestiziden mit einer oralen und/oder dermalen LD50 von weniger als 50 mg/kg, gemessen an Ratten oder Kaninchen. Obgleich die Pestizide, die für die vorliegende Erfindung nützlich sind, zu den wirksamsten Mitteln zur Bekämpfung von Insekten, Spinnen und Nematoden im Boden gehören, insbesondere Terbufos und Phorate, weisen sie LD50-Werte von etwa 1,0 bis 50,0 mg technisches Produkt/kg auf, gemessen an Ratten und Kaninchen, und machen dadurch die Herstellung, die Handhabung, den Transport und die Verwendung dieser Produkte zu einer potentiellen Gefahr. Es war daher stets extreme Vorsicht erforderlich, um den Kontakt mit oder das Einatmen von diesen Pestiziden zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate sind nützliche Produkte und können einen entscheidenden Einfluß auf die Landwirtschaft haben. Diese Konzentrate stellen ein effektives Mittel dar zur Verringerung der Staub- und Atmungsprobleme und führen zu einem 5- bis 10fach besseren Sicherungsgrenzwert gegenüber dem der technischen Pestizide, aus denen sie hergestellt sind. Die vorliegenden Konzentrate sind auch etwa um das 2- bis 2,5fache sicherer als die gegenwärtig auf dem Markt befindlichen Pestizide in den entsprechenden Zusammensetzungen. Wenn diese Konzentrate nicht die mineralischen Additive enthalten, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen extrudierten und/oder pelletisierten fertigen End-Kompositionen verwendet werden, weisen sie den zusätzlichen Vorteil der Vermeidung zusätzlicher Versandkosten auf, die bei den fertigen Endprodukten wegen der höheren Masse und des Volumens der mineralischen Additive anfallen.

Obgleich die erfindungsgemäßen Konzentrate nützlich sind und eine verbesserte Sicherheit beim Umgang mit diesem Produkt gegenüber den Pestiziden technischer Güte aufweisen, ist eine fertige Endzusammensetzung für die Verteilung an Zwischenhändler landwirtschaftlicher Produkte, die Landwirte und ähnliche wünschenswert. Diese fertigen End-Zusammensetzungen werden hergestellt in Form von stranggepreßten Streifen, Strängen, Stäben, Blättern oder als frei fließende Zusammensetzungen gleichmäßiger Teilchengröße, in denen das teilchenförmige Material als staubfreie Perlen, Granulate, Pellets, Prills oder ähnliches vorliegen kann.

Um die fertigen Endprodukte aus den oben genannten Konzentraten herstellen zu können, werden die Konzentrate in einen Intensivmischer eingebracht, zusammen mit 0,0 bis 50 Massenanteile in %, vorzugsweise 0,2 bis 25 Massenanteile in % eines sekundären Plastifizierungsmittels und etwa 20,0 bis 80,0 Massenanteile in %, vorzugsweise etwa 20,0 bis 55,0 Massenanteile in % eines mineralischen Additivs. Das Gemisch wird bei erhöhter Temperatur gemischt, gekühlt, einem Extruder zugeführt, wo es auf eine Temperatur von etwa 160°C erhitzt wird, extrudiert und dann pelletisiert.

Wenn beim erfindungsgemäßen Verfahren trockenes Mischen notwendig ist, werden das Konzentrat, mineralische Additive und sekundäre Plastifizierungsmittel unter Verwendung eines Intensiv-Kühlmischers miteinander vermischt und zwar bei Temperaturen von etwa 75 bis 110°C. Nach Abschluß des Vermischens wird das Gemisch auf etwa 70°C abgekühlt und einem Extruder oder einer Schmelzpumpe zugeführt. Diese Vorrichtung erhitzt dann das Gemisch auf eine Temperatur von etwa 150 bis 180°C, vorzugsweise etwa 155 bis etwa 160°C. Der Extruder preßt das geschmolzene Polymergemisch durch ein Mundstück, das eine Reihe von Löchern aufweist, vorzugsweise in kreisförmiger Anordnung. Wenn das Polymere die Mundstücköffnungen verläßt, wird es in Pellets geschnitten mittels rotierender Messer, und man läßt es sich verfestigen im Verlaufe des Durchgangs der Pellets durch die Schneidkammer. Die Pellets werden in der Schneidkammer durch einen Wasserstrom aufgenommen, der sie zu einem modifizierten Wassersystem transportiert, wo sie getrocknet und aus dem Trockner entfernt werden. Das Pelletwasser wird im Anschluß daran filtriert, unter Druck gesetzt, gekühlt und zu der Pellettiervorrichtung über das modifizierte Wassersystem zurückgeführt.

Die Verwendung dieses Systems für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist wichtig, da es ein im wesentlichen geschlossenes System für die Handhabung der toxischen pestiziden Materialien darstellt. Dieses System eliminiert Staubprobleme und nimmt diejenigen toxischen technischen Pestizide auf, die an der Oberfläche der pelletierten Zusammensetzungen anhaften. Daher werden potentielle Umweltverschmutzungsprobleme vermieden, die bei der Herstellung konventioneller pestizider Formulierungen mit den konventionellen Methoden auftreten.

Während die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zuerst als Konzentrate hergestellt werden können und dann weiterhin bis zum Erhalt fertiger End-Zusammensetzungen bearbeitet werden, besteht eine bevorzugte Methode zur Herstellung der fertigen End-Zusammensetzungen im trockenen Vermischen von etwa 5 bis 60 Massenanteile in %, bezogen auf die Masse des fertigen Endproduktes, eines Polyvinylharzes mit etwa 20 bis 80 Massenanteile in %, vorzugsweise 20 bis 55 Massenanteile in % eines mineralischen Additivs, etwa 0,2 bis 1,5 Massenanteile in %, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Massenanteile in % eines Stabilisierungsgemisches oder eines Gemisches von Stabilisierungsmitteln für das Harz, etwa 0,1 bis 1,0 Massenanteile in % eines Gleitmittels und etwa 2,0 bis 6,0 Massenanteile in % gefälltes Silikamaterial. Nach dem trockenen Vermischen des Gemisches, bestehend aus Harz, mineralischem Additiv, Stabilisator, Gleitmittel und Silikamaterial, wird das Gemisch in einen Intensivmischer gegeben, wo es mit etwa 1 bis 30 Massenanteile in % des Pestizids, 0,0 bis 50 Massenanteile in %, vorzugsweise 0,2 bis 25 Massenanteile in % eines sekundären Plastifizierungsmittels und etwa 0,2 bis 1,5 Massenanteile in % eines Stabilisierungsmittels vermischt wird. Das Pestizid, das sekundäre Plastifizierungsmittel und das Stabilisierungsmittel, vorzugsweise epoxidiertes Sojabohnenöl, liegen im allgemeinen in flüssiger Form vor.

Das Gemisch wird dann intensiv vermischt und die Temperatur des Gemisches auf etwa 75 bis 110°C erhöht. Das Gemisch wird dann schnell abgekühlt und in einen Extruder eingegeben, wo es auf etwa 150 bis 180°C erhitzt wird und dann extrudiert als Band, Streifen, Stab, Strang oder ähnliches. Das extrudierte Band oder der Strang werden dann in eine Pellettiervorrichtung geführt, wo sie zu kleinen Scheiben, Pellets oder Perlen geformt werden.

Bei dem bevorzugten Verfahren werden die Pellets dann in ein Wassertransportsystem eingebracht für den Fall, wo toxische Pestizide an der Teilchenoberfläche anhaften. Dieses Wassertransportsystem dient dem Waschen der äußeren Oberfläche der Teilchen, nimmt irgendwelche der toxischen Pestizide, die diesen anhaften, auf und verhindert den Austritt der toxischen Pestizide in die Atmosphäre. Das Wasser wird im Anschluß daran vom pelletisierten Produkt abgetrennt, die Pellets getrocknet und abgesiebt oder gesichtet, wodurch man ein Produkt mit der erwünschten Pelletgröße erhält.

Zu den Pestiziden, die in den neuen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, gehören Terbufos, Phorate, Aldicarb, Demeton, Ethoprophos, Thiazin, Fonofos, Phosfolan, Carbofuran, Isofenfos, Chlorpyrifos, Disulfoton, Fensulfothion, Bufencarb, Fenthion, wobei Terbufos und Phorate bevorzugt sind.

Zu den in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung nützlichen Polymeren gehören Polyvinylchloridharze, Polyvinylacetat- und Polyvinylalkohol-Dispersionsharze mit einer durchschnittlichen Molekülmasse von etwa 200 000 bis 400 000, vorzugsweise 260 000 bis 340 000. Die erfindungsgemäßen Polymere sind von einer Vielzahl von Polymerherstellern erhältlich, z. B. von B. F. Goodrich, der die folgenden PVC-Dispersionsharze anbietet:

Anmerkungen für die folgende Tabelle

¹ FDA ist annehmbar nach „vorheriger Genehmigung“ für Nahrungsmittelkontakt-Applikationen

² Rezept: GEON-Harz 100 Teile; DOP 60 Teile

³ 508 µm (20 mil)-Film, geschmolzen 5 Minuten bei 177°C (350°F)

⁴ GEON-Harz 100 Teile; DOP 60; ESO 5; Stabilisator 3

⁵ Wärme-gealtert bei 163°C (325°F)

^x nur die „A“-Version

Polyvinylchlorid-Dispersionsharze, durchschnittliche Molekularmasse etwa 200 000 und 400 000

Typische Eigenschaften	121	124	138	178	184
Innere Viskosität					
ASTM D 1234	1,20	0,89	1,20	1,20	0,92
Spezifische Dichte (ann.)	1,40	1,40	—	1,40	1,40
FDA annehmbar	ja ^x	ja ^x	begrenzt	ja	ja ^x
Fließeigenschaften ²					
Brookfield LVF-Viskosität mPa · s oder cP, SPI-VD, TI					
1 Std. bei 6 U/min	5 000	5 100	3 700	3 200	10 800
12 U/min	4 620	4 925	3 000	2 600	8 600
1 Monat bei 6 U/min	13 600	18 000	30 000	6 500	38 000
12 U/min	11 200	16 500	20 000	5 700	31 000
Severs-Ausfluß, BFG-1010-A g/100 Sekunden	18,4	17,6	20,0	31,3	23,6
Severs-Viskosität mPa · s oder cP	12 875	13 480	11 850	7 650	10 038
Teilchengröße, Mikro- meter, durchschn.	0,75	1,2	0,92	0,56	0,9
Vinyldispersion, Mikro- meter, max.	50	30	30	60	28
North-Feinheit, SPI-VD-TIO	4,5	5,0	5,0	4,0	5,5
Geitemperatur °C (°F)					
SPI-VD-T5	77(170)	75(167)	66(150)	96(205)	74(165)
Klarheit, % Lichtdurchfall durch 508 µm Film ³	46	63	91	84	84
Gloss, Gardner-Spiegelung bei 60° Winkel ³	79	88	91	84	89
Wärmestabilität, gealtert bei 191 °C (375 °F) (3, 4)					
Minuten bis gelb	30	30	30 ⁶	15	30
Minuten bis dunkel	50	50	60 ⁶	35	50
Filmeigenschaften					
ASTM D 882					
Zugfestigkeit MPa (psi) bei					
121 °C (250 °F)	3,1(450)	3,1(450)	5,0(730)	3,0(440)	3,1(450)
149 °C (300 °F)	8,5(1 240)	6,1(860)	16,4(2 375)	8,1(1 180)	6,5(937)
177 °C (350 °F)	19,5(2 823)	15,6(2 263)	17,6(2 562)	16,1(2 330)	16,5(2 400)
204 °C (400 °F)	18,7(2 720)	15,9(2 313)	16,6(2 410)	16,5(2 400)	15,8(2 297)
Dehnung in % bei					
121 °C (250 °F)	30	50	100	40	50
149 °C (300 °F)	160	123	330	150	120
177 °C (350 °F)	427	427	395	380	417
204 °C (400 °F)	380	423	360	357	400

Zu den sekundären Plastifizierungsmitteln, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nützlich sind, gehören organische Phthalate wie Butylbenzylphthalat und Diisononylphthalat, organische Phosphate wie Trikresylphosphat, epoxidiertes Sojabohnenöl, organische Trimellitate wie Trioctylmellitat oder organische Citrate wie Acetyltributylcitrat oder deren Gemische.

Nützliche Stabilisierungsmittel für die Harzstabilisierung sind Stearate wie Zink/Calciumstearate, Erdalkalimetallstearate, epoxidiertes Sojabohnenöl, sekundäre Octylzinne und Phosphite und Organobarium- und -cadmiumkomplexe oder deren Gemische.

Zu typischen mineralischen Additiven, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, gehören Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Tone wie Kaolin, Bentonit, Attapulgit und Montmorillonit, Zelluloseprodukte, Glimmer, Wallstonit und Düngemittel wie Dicalciumphosphat, Tricalciumphosphat und ähnliche, oder deren Gemische. Diese mineralischen Additive, insbesondere die Erdalkalimetallsulfate und -carbonate, sind essentielle Komponenten der extrudierten und extrudierten-pelletisierten Produkte dieser Erfindung. Ohne von einer Theorie beschränkt werden zu wollen, wird vermutet, daß diese mineralischen Additive den Extrudaten die Schüttdichte verleihen, die die direkte Applikation in die Furche erlauben oder neben die zu schützenden Pflanzen, und wodurch die Bewegung der Extrudate durch Wind und Regen vom Ort ihrer Aufbringung weg gehemmt wird. Diese mineralischen Additive bewirken vermutlich auch die relativ gleichmäßige und verlängerte Freisetzung der Pestizide aus dem Extrudat und unterstützen die Zersetzung der Extrudate im Boden nach Beendigung der Wachstumsperiode.

Zu nützlichen Gleitmitteln der vorliegenden Erfindung, die die Extrudierbarkeit der Zusammensetzungen verbessern, gehören Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und Glycerolmonostearat, Stearinsäure, Paraffinwaxse, Polyethylen mit niedriger Molekularmasse und ähnliche.

Verstärkte Sorptionsfähigkeit der Pestizide erreicht man durch die Zugabe von gefälltem Silicium wie Siliciumdioxid. Das Fließbild 1 ist eine grafische Erläuterung des hier beschriebenen Herstellungsverfahrens.

Fließbild 1

Bestandteile

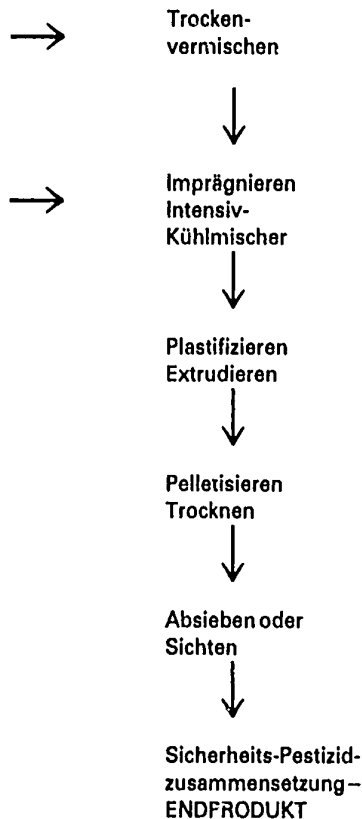
Polyvinylchlorid-Dispersionsharz
mineralische Additive
Harzstabilisator

Gleitmittel

gefälltes Siliciumdioxid

Pestizid

Sekundär-Plastifizierungsmittel
Harzstabilisator



Zu den Vorrichtungen für das Trockenmischen beim erfindungsgemäßen Verfahren gehören schnell drehende Intensivmischer und langsam drehende, kontinuierliche Bandmischer, beide mit Wärmekühlmöglichkeiten. Das trockene Gemisch wird hergestellt durch Einfüllen des Vinylharzes, des trockenen Stabilisators (Ca/Zn-Stearat) und des Füllstoffes in einen auf 70°C erwärmten Mischer. Das Gemisch wird 5 Minuten vorgemischt. Der flüssige Teil wird abgewogen und in einen Ultra-Druckkessel gegeben, der auf etwa 70°C erwärmt ist (der flüssige Teil besteht aus dem Plastifizierungsmittel, dem aktiven Bestandteil und den flüssigen Stabilisatoren). Das trockene Gemisch wird bei einer mittleren Rate über einen Zeitraum von fünf Minuten mit dem hinzugegebenen flüssigen Teil vermengt. Die gesamte Masse wird dann auf etwa 100°C erhitzt. Nach dem Zugeben der Flüssigkeit sollte das Gemisch frei fließend sein. Wenn das nicht der Fall ist, wird eine SiO₂-Menge hinzugegeben, d.h. eine Menge bis etwa 30%, im allgemeinen 3 bis 6%. Das gesamte Gemisch wird gekühlt und in eine spezielle, fest verschließbare Trommel gegossen oder in einen Extruder gepumpt, wo die Zusammensetzung zusammengepreßt und zu einer spaghettiähnlichen (d.h. strang- oder stabähnlichen), blattähnlichen oder bandähnlichen Form extrudiert wird. Diese wird dann pelletisiert unter Verwendung eines Unterwasser-Pelletiersystems. Anstelle der Unterwasser-Pelletiervorrichtung kann natürlich auch ein Warmluft-Kühlsystem eingesetzt werden.

Die fertigen Endprodukte, wie soeben beschrieben hergestellt, weisen einen großen Vorteil auf, da sie eine erhöhte Schüttdichte von etwa 45 bis 100 Pound pro Kubikfuß besitzen, vorzugsweise 50 bis 80 Pound pro Kubikfuß. Dagegen weisen die handelsüblichen Terbufos- oder Phorate-Tongranulate nur 31 bis 40 Pound pro Kubikfuß auf. Dies erlaubt dem Landwirt, mehr Produkt pro Ladung aufzunehmen als das bei den Formulierungen der handelsüblichen Granulate möglich ist. Es wird somit der Transport von mehr aktivem Bestandteil pro Ladung mittels Lastkraftwagen, Trecker oder Flugzeug ermöglicht, wenn die neuen Formulierungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Produkte sind auch stabiler gegen Abrieb. Da sowohl Terbufos als auch Phorate mit LD₅₀-Werten von 35 mg/kg Körpermasse potentielle Gefahren beim Einatmen aufwerfen, ist die Verringerung oder Eliminierung von Produktstäuben und/oder die Vermeidung von toxischen Pestiziddämpfen ein Sicherheitsvorteil. Darüber hinaus sind Staubteilchen, falls sie beim Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildet werden, wegen ihrer verbesserten dermalen Eigenschaften weniger gefährlich.

Zusätzlich arbeitet die vorliegende Verfahrenstechnologie mit Extrusionstechniken eines kontinuierlichen Systems unter Einsatz

von bekannten Technologien und vermeidet dadurch eine Reihe von Sicherheitsproblemen bei der Herstellung und Handhabung.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, die eine Erläuterung und keine Beschränkung darstellen sollen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Polyvinylchlorid-Dispersionsharz zur Herstellung sicherer Terbufos-Pellets unter Einsatz eines Lindgl-Littieford-Intensivmischers und Standard-PVC/Weichmachungstechnik

Die Zusammensetzung wurde hergestellt durch trockenem Mischen bei einer Temperatur von 110°C über 5 Minuten von 46 Massenanteile in % B.F. Goodrich 138 mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von 300000, 55 Massenanteile in % Calciumsulfat, 1,0 Massenanteile in % Calciumstearat/Zinkstearat-Harzstabilisator und 2 bis 30 Massenanteile in % gefälltes Silikamaterial (Microcel E von Johns Manville oder von PPG). Dieses Gemisch wurde dann besprüht mit etwa 2 bis 65 Massenanteile in % Terbufos, 7 Massenanteile in % sekundäres Plastifizierungsmittel, Butylbenzylphthalat und 1 Massenanteil in % Stabilisierungsmittel, epoxidiertes Sojabohnenöl. Das Gemisch wurde etwa 5 Minuten bei 100°C gerührt und anschließend wurden 3,0 Massenanteile in % gefälltes Silikamaterial hinzugegeben. Im Anschluß daran wurde dieses Gemisch für etwa 1 Stunde gerührt. Man erhielt eine frei fließfähige, teilchenförmige Zusammensetzung mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 10 bis 30 mesh. Dieses Gemisch wurde anschließend extrudiert und die akute dermale LD50 bestimmt.

Bestandteile	Massenanteile in %
PVC-Dispersionsharz – MM 300000	46
Terbufos	17
Butylbenzylphthalat	7
Calciumsulfat	25
gefälltes Silikamaterial	3
epoxidiertes Sojabohnenöl	1
Ca/Zn-Stearat	1
	<u>100</u>
	100 %

Die akute dermale Toxizität, für die Extrudate der oben genannten Zusammensetzung bestimmt, lag bei der in vitro LD50 bei 131 mg/kg und bei der in vivo LD50 bei 100 mg/kg (15% Terbufos).

Beispiel 2

Sichere Polyvinylchlorid-Dispersionsharz-Konzentratzusammensetzung mit Terbufos

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 wurde Polyvinylchlorid mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von etwa 300000 mit Calciumsulfat und gefälltem Silikamaterial bei einer Temperatur von etwa 110°C vermischt. Zu diesem Gemisch wurde dann Butylbenzylphthalat-Plastifizierungsmittel und Terbufos 0,0-Diethyl-S-[[[1,1-dimethylethyl]thio]methyl]phosphordithioat. Bei dieser Konzentratzusammensetzung wurde anschließend die akute dermale LD50 bestimmt.

Bestandteile	Massenanteile in %
Terbufos	23,0
PVC-Dispersionsharz – MM 300000	23,0
epoxidiertes Sojabohnenöl	1,0
Butylbenzylphthalat	3,0
Ca/Zn-Stearat	0,5
Calciumsulfat	45,0
gefälltes Silikamaterial	4,5
	<u>100</u>
	100 %

Die in vitro LD50 betrug 95 mg/kg, und die in vivo LD50 betrug 60 mg/kg.

Beispiel 3

Sichere Terbufos-Polyvinylchlorid-Dispersionsharzzusammensetzungen

Es wurde ein Polyvinylchlorid-Dispersionsharz mit einer durchschnittlichen Molekularmasse von 300000 trocken mit Calciumsulfat und gefälltem Silikamaterial bei Zimmertemperatur vermischt. Zu diesem Gemisch wurde ein Gemisch von Terbufos und Butylbenzylphthalat gegeben. Danach wurden die auf diese Weise hergestellten Gemische offen bei 135°C vernetzt und die dermale Toxizität der Zusammensetzungen beim Kaninchen bestimmt. Die Zusammensetzung lag zahlenmäßig bei folgenden Werten:

Bestandteile	Massenanteile in %
PVC-Dispersionsharz – MM 300000	46,0
Terbufos	23,0
epoxidiertes Sojabohnenöl	0,5
Butylbenzylphthalat	3,0
Ca/Zn-Stearat	0,5
Calciumsulfat	27,0
	<u>100 %</u>

Die in vitro LD50 betrug 118 mg/kg, und die in vivo LD50 betrug mehr als 80 mg/kg.

Beispiel 4

Sichere Polyvinylchlorid-Harzzusammensetzungen, hergestellt wie im Beispiel 3 und danach extrudiert

Die unten genannte Zusammensetzung wurde nach der Verfahrensweise von Beispiel 3 hergestellt. Die Zusammensetzung wurde dann extrudiert und die akuten dermalen LD50-Werte des Extrudats bestimmt.

Bestandteile	Massenanteile in %
PVC-Dispersionsharz – MM 300000	22
Terbufos	23
Butylbenzylphthalat	3
Calciumsulfat	44
epoxidiertes Sojabohnenöl	1
Ca/Zn-Stearat	1
gefälltes Silikamaterial	6
	<u>100 %</u>

Extrudierte Pellets

Die chemische Assay ergab einen Wert von 19,8, und die LD50 in vivo betrug mehr als 200 mg/kg.

Die dermale Toxizität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurde nach der folgenden Verfahrensweise bestimmt unter Verwendung von männlichen Albinokaninchen als Versuchstiere.

Materialien

Fünf männliche Albinokaninchen mit einer Masse von annähernd 3,5 kg wurden für jede Dosismenge ausgewählt. Das Haar wurde vom ganzen Rumpf geschoren. Es wurden Saran-Schläuche verwendet oder „Vinylite“-Film VU 1900, 12 Zoll lang, 0,04 Millimeter stark und von einer Länge, daß es um das gesamte Kaninchen herum reicht. Eine Filztuchbandage von annähernd 9 x 18 Zoll wurde eingesetzt und vier Stück 1 1/2 Zoll bereits und etwa 14 Zoll langes Klebeband.

Verfahrensweise bei festen Stoffen

Die zu testende granulierten Zusammensetzung wurde auf den mittleren Teil des Plastfilmes gegeben und mit Wasser angefeuchtet. Die Unterseite des Kaninchens wurde mit Wasser angefeuchtet und das Tier mit dem Bauch nach unten auf das Material placiert.

Der Plastfilm wurde dann hochgenommen, um das Tier gelegt und dabei an jedem Ende mit Klebebandstreifen gesichert. Dann wurde das Filztuch unter dem Bauch angeordnet, um das Tier gelegt und mit den verbliebenen beiden Klebebandstreifen am Körper befestigt.

Verfahrensweise bei flüssigen Stoffen

Das Tier wurde auf den Plastfilm placiert und damit bedeckt und der Film mit Klebeband gesichert. Das Testmaterial wurde dann unter den Plastfilm mit entsprechend großer Nadel und Spritze injiziert. Danach wurde das Filztuch unter den Bauch gelegt, um das Tier hochgenommen und mit den verbliebenen beiden Streifen Klebeband gesichert. Dies bildete eine „Manschette“.

Auswertung

Vierundzwanzig Stunden nach der Dosierung wurde die Manschette entfernt und das verbliebene Material abgebürstet. Wenn das Material nicht entfernt werden konnten, wurde das Tier mit einem Faserkragen versehen, um das Lecken des Tieres an der behandelten Fläche zu verhindern. Die Tiere wurden 14 Tage beobachtet, Zeichen von Toxizität festgehalten sowie Hautschädigungen und Tod von Tieren. Am Ende der 14 Tage wurden die Tiere getötet und gewogen.

Nach der oben beschriebenen Verfahrensweise wurden die dermalen Toxizitäten der in den obigen Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Zusammensetzungen bestimmt.