



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 846 T2 2004.05.06**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 973 606 B1

(51) Int Cl.⁷: **B01J 13/16**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 846.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/04461**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 910 218.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/045036**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(30) Unionspriorität:

834937 07.04.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

SENGUPTA, Ashok, Saint Paul, US; NIELSEN, E., Kent, Saint Paul, US; BARINSHTEYN, Galina, Saint Paul, US; LI, Kai, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM EINKAPSELN UND GEKAPSELTE PRODUKTE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Einkapselung von Materialien, die teilweise mit Wasser mischbar sind. Eine Anwendung der Erfindung beinhaltet die Einkapselung von Materialien, die das Verhalten von Tierarten verändern, beispielsweise von Semiochemikalien, wie Pheromone, und deren Verwendung zur Schädlingsbekämpfung in der Forstwirtschaft, Landwirtschaft und im Gartenbau.

[0002] Die Verwendung von Grenzflächenkondensation auf Einkapselungssubstanzen, wie Pharmaka, Pestiziden und Herbiziden, wird in US 3 577 515 A, das am 4. Mai 1971 erteilt wurde, erörtert. Das Einkapselungsverfahren beinhaltet zwei nicht mischbare, flüssige Phasen, von denen eine durch Bewegung in die andere dispergiert wird, und die anschließende Polymerisation der Monomere aus jeder Phase an der Grenzfläche zwischen der Massephase (kontinuierlich) und den dispergierten Tröpfchen. Die nicht mischbaren Flüssigkeiten sind normalerweise Wasser und ein organisches Lösungsmittel. Polyurethane und Polyharnstoffe sind in den Materialarten, die zur Herstellung der Mikrokapseln geeignet sind, einbezogen. Die Verwendung von Emulgatoren (auch bekannt als Suspensions- oder Dispergiermittel) wird ebenso erörtert. Das US-Patent offenbart die Bildung von Mikrokapseln, die eine polymere Sphäre und ein flüssiges Zentrum umfassen, das in Abhängigkeit der verwendeten Monomere und Lösungsmittel im Bereich von 30 µm bis 2 mm im Durchmesser liegt.

[0003] GB 1,371,179 A offenbart die Herstellung von Polyharnstoffkapseln zur Aufnahme von Farbstoffen, Tinten, chemischen Reagenzien, Pharmaka, Aromastoffen, Fungiziden, Bakteriziden und Pestiziden, wie Herbiziden und Insektiziden. Die Kapseln werden aus verschiedenen Di- und Polyisocyanaten in einer dispergierten, organischen Phase hergestellt. Etwas von dem vorliegenden Isocyanat reagiert, um ein Amin zu ergeben, das mit verbleibendem Isocyanat an der Grenzfläche mit Wasser weiter reagiert und anschließend polymerisiert, um eine Polyharnstoffhülle zu bilden. Die wässrige Phase enthält ebenso einen grenzflächenaktiven Stoff, beispielsweise ein ethoxyliertes Nonylphenol oder einen Polyethylenglycolether eines linearen Alkohols. Zusätzlich enthält die wässrige Phase schützende Kolloide, typischerweise Polyacrylate, Methylcellulose und PVA. Teilchengrößen so niedrig wie 1 µm dienen als Beispiel. Zu den genannten Systemen gehören die Einkapselung von Insektenhormonen und Imitatoren.

[0004] US 4 046 741 A und US 4 140 516 A scheinen sich auf Entwicklungen des im GB-Patent Nr. 1,371,179 offenbarten Verfahrens zu beziehen. Gemäß US 4 046 741 A ist ein Problem der Mikrokapseln die Instabilität, die durch die Entstehung von Kohlendioxid aus dem restlichen Isocyanat, das in den Mikrokapseln eingeschlossen ist, verursacht wird. US 4 046 741 A offenbart eine Nachbehandlung von Polyharnstoffmikrokapseln mit Ammoniak oder einem Amin, wie Diethylamin. Diese entfernt das restliche Isocyanat, was die anschließende Lagerung der Mikrokapseln bei niedrigeren pH's ohne die Bildung von Kohlendioxid erlaubt. US 4 140 516 A offenbart die Verwendung von quaternären Salzen als Phasentransferkatalysatoren, um die Bildung von Polyharnstoffmikrokapseln zu beschleunigen.

[0005] US 4 417 916 A offenbart die Einkapselung von Materialien, die nicht mit Wasser mischbar sind, wie Herbiziden, in eine Polyharnstoffhülle. Ein Polyisocyanat und ein Polyamin werden verwendet, um den Polyharnstoff zu bilden, und die Erfindung scheint darin zu liegen, daß eine Ligninsulfonatverbindung als Emulgator in der Polyharnstoff-Bildungsreaktion verwendet wird. Der Konzentrationsbereich des nicht mit Wasser mischbaren Materials, das in den aufgelisteten Beispielen eingekapselt wurde, liegt zwischen 320 und 520 g/l der Zusammensetzung.

[0006] US 4 563 212 A gleicht sich in der Lehre mit US 4 417 916 A, verwendet aber andere Emulgatoren als Ligninsulfonate, insbesondere sulfonierte Naphthalinformaldehydkondensate und sulfonierte Polystyrene.

[0007] EP 611 253 B beschreibt die Reaktion von Polyisocyanaten und Polyaminen auf eingekapselte Materialien, wie Pestiziden in Polyharnstoff, unter Verwendung nichtionischer, grenzflächenaktiver Stoffe, die Blockcopolymeren sind, die hydrophile Blöcke zusammen mit hydrophoben Blöcken enthalten.

[0008] CA 1 044 134 A befaßt sich mit der Mikroeinkapselung von Insektiziden, insbesondere Pyrethroiden. Das Insektizid wird zusammen mit einem Polyisocyanat in einem nicht mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittel gelöst. Die Lösung in dem organischen Lösungsmittel wird dann in Wasser durch Bewegung dispergiert und es wird ein polyfunktionelles Amin zugegeben, während die Bewegung fortgeführt wird. Das Polyisocyanat und das polyfunktionelle Amin reagieren, um eine Polyharnstoffhüllenwand zu bilden, die die dispergierten Tröpfchen, die das Insektizid enthalten, umgibt.

[0009] CA 1 179 682 A (WO 81 02 505 A) erörtert die Einkapselung von Pheromonen. Mikrokapseln, die Pheromone enthalten, werden aus Toluoldiisocyanat und Ethlendiamin und/oder Diethylentriamin hergestellt. In einer beschriebenen Ausführungsform wird ein Polyamin in Form eines Salzes zu einer Dispersion von Isocyanat zugegeben, um durch die Zugabe einer Base die Polymerisation zu initiieren. Es wird ausgesagt, daß dies die Stabilisierung von verhaltensändernden Verbindungen, die Aldehyde sind, verbessert, dies wird aber nicht veranschaulicht. CA 1 179 682 A gibt an, daß Pheromone nach der Belichtung mit Sonnenlicht lichtunbeständig sind und ihre Wirkung verlieren. Ein tertiäres Phenylendiamin wird als Lichtstabilisator verwendet und so in die mit Wasser nicht mischbare Phase zugegeben, daß sie letzten Endes in das Pheromon eingekapselt wird.

[0010] In einem Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Einkapselung eines teilweise mit Wasser mischbaren, organischen Materials in eine Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle, wobei das Verfahren umfaßt:

- (a) Bereitstellen einer wäßrigen Phase, die einen oberflächenaktiven Stoff enthält;
- (b) Dispergieren eines mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittels, in dem das einzukapselnde, teilweise mit Wasser mischbare Material und ein Polyisocyanat gelöst oder dispergiert sind, in der wäßrigen Phase, um eine Dispersion aus Tröpfchen eines organischen Lösungsmittels in der kontinuierlichen wäßrigen Phase zu bilden;
- (c) Zugeben eines wasserlöslichen tertiären Amins zu der Dispersion;
- (d) danach Zugeben einer polyfunktionellen Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, ausgewählt aus primärem Amin, sekundärem Amin und Hydroxygruppen, zu der Dispersion, wobei hierbei Kapseln gebildet werden, die aus dem in einer Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle eingekapselten Material bestehen.

[0011] In einem anderen Aspekt liefert die Erfindung Mikrokapseln, die aus einem Material bestehen, das in einer Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle eingekapselt ist, wobei die Mikrokapseln ein wasserlösliches, tertiäres Amin enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das eingekapselte Material ein teilweise mit Wasser mischbares Material und die Menge des teilweise mit Wasser mischbaren eingekapselten Materials beträgt mindestens 5%, vorzugsweise mindestens 9%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Mikrokapseln.

[0012] In einem anderen Aspekt liefert die Erfindung Mikrokapseln, die aus einem teilweise mit Wasser mischbaren, organischen Material bestehen, das ein Molekulargewicht, das größer ist als etwa 100 und kleiner als etwa 400, aufweist und mindestens ein Heteroatom enthält, das in einer Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle eingekapselt ist, wobei die Menge des eingekapselten Materials mindest 5% beträgt, vorzugsweise mindestens 9%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Mikrokapseln, wobei die Mikrokapseln ein wasserlösliches tertiäres Amin enthalten.

[0013] Die Erfindung befaßt sich insbesondere, aber nicht ausschließlich, mit der Einkapselung von teilweise mit Wasser mischbaren, organischen Molekülen von Verbindungen, die ein Molekulargewicht in einem Bereich von 100 bis 400, besonders 150 bis 300, aufweisen. Die Verbindungen enthalten ein Heteroatom, das einen geringen Grad an Wassermischbarkeit verleiht. Für viele der Verbindungen, die von Interesse sind, ist das einzige Heteroatom Sauerstoff, und es können bis zu drei Heteroatome pro Molekül enthalten sein, beispielsweise Hydroxy-substituierte oder Keto-substituierte Carbonsäuren. Unsubstituierte Carbonsäuren enthalten natürlich zwei Sauerstoffatome und einfache Aldehyde, Ketone und Ether enthalten nur ein Sauerstoffatom. Verbindungen, die Stickstoff- und/oder Schwefelatome enthalten sind jedoch ebenso von Interesse.

[0014] Die Verbindungen werden allmählich im Verlauf der Zeit aus den Mikrokapseln freigesetzt. Dies hebt sich von Mikrokapseln ab, die den Wirkstoff zu einem Zeitpunkt freisetzen, bei dem die Hülle von der Mikrokapsel abgesprengt wird. Die eingekapselten Verbindungen können Aldehyde, Alkohole, Epoxyverbindungen, Ether, Ketone, besonders reaktive Ketone, in denen die Doppelbindung der Carbonylgruppe mit einer oder mehreren Doppelbindungen konjugiert ist, sein, beispielsweise Acetophenon, worin die Carbonylgruppe mit Doppelbindungen des aromatischen Rings konjugiert wird. Von besonderem Interesse sind biologisch wirksame Verbindungen. Für Zwecke der vorliegenden Erfindung steht der Ausdruck „biologisch wirksam“ für Materialien, die die Lebensprozesse von Organismen beeinflussen. Materialien, die biologisch wirksam sind, umfassen Herbizide, Pestizide, Pharmaka und Semiochemikalien, einschließlich natürlich und künstlich hergestellter Pheromone. Materialien dieser Art, die von besonderem Interesse sind, sind die, die in den Lebensprozeß eingreifen, der für das Überleben des Zielschädlings wichtig ist.

[0015] Pheromone können als Verbindungen definiert werden, die, wenn sie natürlich hergestellt werden, von einem Vertreter einer Tierart abgesondert werden, was das Verhalten oder die Entwicklung eines anderen Vertreters der gleichen Tierart beeinflussen kann. Pheromone sind Arten-spezifisch, und daher hat die Anwendung von Pheromonen zur Veränderung des Verhaltens von Insekten auf Nichtziel-Schädlinge minimale Wirkung. Pheromone, die für Veränderung des Verhaltens von Insekten sorgen, beeinflussen den „Partnersuche-Prozeß“ durch die Freisetzung von Punkquellen von Pheromonen, die mit der Pheromonfahne eines Weibchens kompetieren oder diese tarnen. Die letztere Art der Wirkung unterscheidet sich von chemischen Insektiziden oder Insekten-Wachstumsregulatoren oder -hormonen dahingehend, daß die Pheromone auf nicht gegenwärtige, zukünftige Generationen von Insekten zielen. Da Pheromone sehr Artenspezifisch sind und nur in kleinen Mengen verwendet werden, ist deren Verwendung ökologisch akzeptabler als die Verbreitung von Pestiziden.

[0016] Bekanntermaßen werden Pheromone verwendet, um die Insektenpaarung beispielsweise durch die Imprägnierung von Hohlfasern, Kunststoff-laminierten Plättchen oder Flechtbänder (twist-ties) mit einem Pheromon und der anschließenden physikalischen Anhaftung der Fasern oder Bänder auf Pflanzen, um diese vor Insektenbefall zu schützen, zu beeinträchtigen. Dieses Verfahren ist arbeitsaufwendig und zum Schutz kleiner Gebiete, wie Obstgärten geeignet, aber nicht zum Schutz großer Waldflächen. Nicht nur, daß die Arbeitskosten unerschwinglich sein würden, auch die Deckung einer großen Waldfläche innerhalb eines Zeitfensters, das

durch die Paarungszeit eines Zielinsektes geschaffen wird, könnte unmöglich sein. Um große Gebiete zu überdecken kann von besprühen aus der Luft Gebrauch gemacht werden.

[0017] Zum Sprühen, insbesondere Besprühen aus der Luft ist es wünschenswert oder wichtig, daß die Mikrokapseln bestimmte Merkmale aufweisen. Idealerweise verbleien sie in Suspension in Wasser, so daß deren Erhaltung in Suspension in Tanks in einem Flugzeug keine Schwierigkeiten darstellt. Verbleiben die Mikrokapseln nicht in Suspension, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß sie sich von der Suspension absetzen und koagulieren, und, während dies zumindest zu einem geringen Grad durch Bewegung verhindert werden könnte, ist die Notwendigkeit der Bereitstellung von Bewegung ein weiterer Nachteil. Um die Suspension zu zerstören, wenn sie gesprührt wird, wird sie durch zwei rotierende, perforierte Scheiben gezwungen, die sich unmittelbar vor der Ausstoßdüse befinden. Um die Zerstörung zu minimieren, wenn die Mikrokapseln die Scheiben passieren, zeigen sie wünschenswerter Weise einen Grad an Elastizität. Aufgrund der Handhabung, der die Mikrokapseln unterzogen werden, und der erwünschten langsamen Freisetzung des eingekapselten Materials im Verlauf der Zeit, sollte die Hülle der Mikrokapseln der vorliegenden Erfindung ziemlich elastisch und nicht zerbrechlich sein. Die vorliegende Erfindung liefert Mikrokapseln, die für diesen Zweck geeignet sind.

[0018] Verbindungen von Interesse am unteren Ende des obigen Molekulargewichtsbereiches umfassen Mercaptane. Einige Tiere kennzeichnen ein Gebiet durch Urin, um andere Tiere davon abzuhalten, in dieses Gebiet einzudringen. Beispiele solcher Tiere umfassen Raubtiere, wie Wölfe, Löwen, Hunde und dergleichen. Inhaltsstoffe in dem Urin solcher Tiere umfassen Mercaptane. Durch die Dispergierung von Mikrokapseln, die geeignete Mercaptane enthalten, ist es möglich, ein Gebiet zu definieren und insbesondere Tiere davon abzuhalten, in dieses Gebiet einzudringen. Beispielsweise beinhaltet der Urin eines Wolfes ein Mercantan und die Verteilung von Mikrokapseln, aus denen dieses Mercantan allmählich freigesetzt wird, um ein Gebiet zu definieren, wird einen Hirsch davon abhalten, dieses Gebiet zu betreten. Andere Materialien, die eingekapselt werden können und dazu verwendet werden können, Tiere davon abzuhalten, sich zu nähern, umfassen Essenzen von Knoblauch, faulen Eiern und Capsaicin.

[0019] Andere Verbindungen, die in den Mikrokapseln der Erfindung eingeschlossen sein können, umfassen Parfüme, Duftstoffe, Geschmacksmittel und dergleichen.

[0020] Die Erfindung ist besonders für die Einkapselung von Materialien geeignet, die teilweise mit Wasser mischbar sind. Während die Grenzen von dem, was unter „teilweise mischbar“ zu verstehen ist, nicht genau sind, gilt im allgemeinen eine Substanz als nicht mit Wasser mischbar, wenn ihre Löslichkeit in Wasser geringer als etwa 0,5 Gew.-% ist. Als wasserlöslich wird sie betrachtet, wenn ihre Löslichkeit größer als 98% ist, das heißt, 1 g der Substanz wird in 100 g Wasser gegeben, 0,98 g würden gelöst. Eine Substanz, die etwa zwischen diese Grenzen fällt, wird als teilweise mit Wasser mischbar betrachtet.

[0021] Die Erfindung befaßt sich insbesondere mit der Einkapselung von teilweise mit Wasser mischbaren Alkoholen, Aldehyden, Carbonsäuren, Ketonen, Ethern, einschließlich Epoxyverbindungen und Mercaptanen. In der Vergangenheit war es mit Schwierigkeiten verbunden, hohe Grade an Einkapselung von Materialien zu erreichen, die einen geringen Grad an Wasserlöslichkeit aufweisen, da sich das Material zwischen der kleinen Menge organischen Lösungsmittels und der relativ großen Menge Wasser, das die kontinuierliche Phase bildet, aufteilt. Außerdem können diese Verbindungen mit den Reaktanten, die zum Einkapseln verwendet werden, reagieren. Aldehyde und Ketone reagieren mit Aminen, um Aldimine bzw. Ketimine zu bilden. Alkohole, Carbonsäuren und Mercaptane reagieren mit Isocyanaten. Epoxyverbindungen reagieren sowohl mit Aminen als auch mit Isocyanaten. Es ist daher überraschend, daß durch die Zugabe von tertiärem Amin gemäß der Erfindung diese Materialien unter Bildung von einzelnen Kapseln eingekapselt werden können.

[0022] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden in bezug auf die Einkapselung von teilweise mit Wasser mischbaren Pheromonen beschrieben, es sollte aber erkannt werden, daß sich die Erfindung auch auf die Einkapselung anderer Materialien als Pheromone und auf Mikrokapseln, die andere Materialien als Pheromone enthalten, erstreckt. Diese Materialien können biologisch wirksam sein oder nicht.

[0023] Pheromone können im Hinblick auf Wasserlöslichkeit allgemein in wasserlöslich oder unlöslich untergliedert werden, das heißt, nicht mischbar oder teilweise mit Wasser mischbar. Viele Pheromone weisen beispielsweise eine Esterendgruppe, z. B. eine Acetat- oder Formatgruppe auf, und im allgemeinen sind diese nicht mit Wasser mischbar und ihre Einbindung in Mikrokapseln durch bekannte Verfahren stellt kein besonderes Problem dar. Viele andere Pheromone weisen eine Aldehyd- oder eine Alkoholendgruppe auf, wobei diese im allgemeinen teilweise mit Wasser mischbar und potentiell mit den zur Einkapselung verwendeten Reaktanten reaktiv sind.

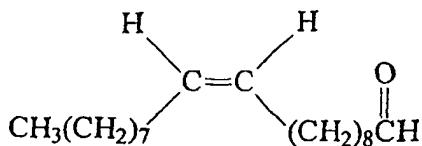
[0024] Im Vergleich zu CA 1 179 682 A ist es durch die Erfindung möglich, teilweise wasserlösliche Pheromone in höheren Mengen und mit längerer wirksamer Lebensdauer einzukapseln. Dies ist insbesondere daher außergewöhnlich, da CA 1 179 682 A nur die Einkapselung von Acetat-terminierten Pheromonen zeigt, die mit Wasser nicht mischbar sind und deren Einkapselung aufgrund der teilweisen Wasserlöslichkeit keine Schwierigkeit und auch aufgrund der Reaktivität, da Ester mit Isocyanaten oder Aminen nicht reaktiv sind, keine Schwierigkeit darstellt. Der mittlere Teilchengrößenbereich, der in dem kanadischen Patent gezeigt wird, beträgt 1 bis 5 µm. Die hergestellten Mikrokapseln sinken für gewöhnlich auf den Boden des Reaktionsgefäßes

und bilden ein Koagulat. Ein anderer Nachteil dieses Systems ist, daß das Pheromon scheinbar nur in einer kleinen Menge eingekapselt wird. Beispiel 4 ist das einzige Beispiel, das tatsächlich Einkapselung zeigt. Die eingekapselten Pheromone sind mit Wasser nicht mischbare Acetatverbindungen, die im Ausgangsreaktionsgemisch in einer Menge von 4% w/v vorhanden sind. Wieviel tatsächlich in die Produktmikrokapseln eingebunden wird, wird nicht angegeben. Es werden Pheromone, wie beispielsweise (Z)-9-Tetradecenylacetat (Z9-TDA), verwendet und die in diesem Patent veranschaulichten Formulierungen enthalten alle 2 oder 3 Pheromone, die co-eingekapselt sind. Die Halbwertzeiten der Pheromone in gesprühten Mikrokapseln während „Dach“-Studien sind in Anwesenheit des Lichtstabilisators größer als 20 Tage. Die Halbwertzeiten von stabilisierten Pheromonen während „Feld“-Studien auf gesprühten Mikrokapseln fielen jedoch auf 0,4 bis 8,5 Tage, was von der Chemie der Pheromone und der Dicke der Mikrokapselwand abhängt.

[0025] Es ist zu erkennen, daß das Einkapselungsverfahren der Erfindung nicht die Wirkung hat, das eingekapselte Material inert oder unwirksam als Pheromon zu machen. Das Einkapselungsmaterial weist einen derartigen Grad an Elastizität auf, daß die Mikrokapseln den harten mechanischen Bedingungen, denen sie beim Besprühen aus der Luft ausgesetzt sein könnten, standhalten, und einen derartigen Grad an Porosität, daß das eingekapselte Material langsam freigesetzt wird, so wird beispielsweise ein Pheromon langsam über den Paarungszeitraum eines Zelinseks freigesetzt.

[0026] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung liefert eine verbesserte Einkapselung des einzukapselnden Materials. Die nachstehenden Beispiele zeigen die Einkapselung von teilweise mit Wasser mischbarem Pheromon von 9% w/v. Die hergestellten Mikrokapseln sind normalerweise 10 bis 100 µm groß, einzeln, und verbleiben in Suspension in Wasser. Die eingekapselten Pheromone zeigen, wenn sie aus einer vorherbestimmten Höhe in Sprayform freigesetzt werden, besonders gute Leistung bei der Verhinderung des Ansteigens der Insektenpopulation. Das Sprühverfahren ist sicher, schnell, kontaminiert das Grundwasser höchst unwahrscheinlich, führt zu geringerer Belastung der Umwelt und anderen Nicht-Zielarten und alles in allem bedarf es weniger Arbeitskosten. Daher führen die verbesserten Mikrokapseln in Verbindung mit dem Freisetzungsv erfahren gegenüber bereits existierenden Verfahren, wie Hohlfasern, Kunststoff-laminierten Plättchen und Flechtbändern zu verbesserter Leistung.

[0027] Die eingekapselten Pheromone sind vorzugsweise Insektenpheromone. In der nachstehend verwen-deten Anmerkung, um die Struktur der Pheromone zu beschreiben, werden zuerst der Typ (E oder Z) und die Position der Doppelbindung oder -bindungen angegeben, als nächstes wird die Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette angegeben und zuletzt wird die Abstammung der Endgruppe angegeben. Zur Veranschaulichung, das Pheromon Z-10 C19-Aldehyd besitzt die Struktur:



[0028] Pheromone können Gemische von Verbindungen sein, wobei eine Komponente des Gemisches dominiert oder zumindest eine signifikante Komponente ist. Als Beispiele für teilweise mit Wasser mischbare, signifikante oder dominierende Komponenten von Insektenpheromonen, wobei in Klammern die Zielart steht, werden die folgenden genannt: E/Z-11 C14-Aldehyd (Eastern Spruce Budworm), Z-10 C19-Aldehyd (Yellow Headed Spruce Sawfly), Z-11 C14-Alkohol (Oblique Banded Leafroller), Z-8 C12-Alkohol (Oriental Fruit Moth) und E,E-8,10 C 12-Alkohol (Codling Moth).

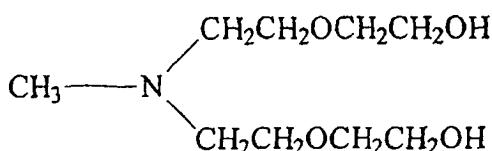
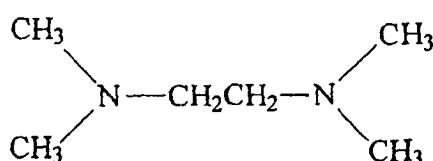
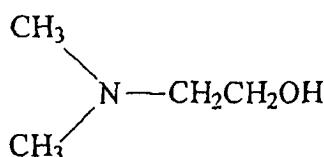
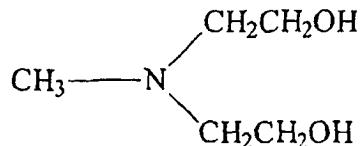
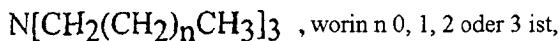
[0029] Ein Beispiel für ein Keton, das ein Pheromon ist, ist E- oder Z-7-Tetradecen-2-on, das gegen den asiatischen Käfer wirksam ist. Ein Ether, der kein Pheromon, aber von Wert ist, ist 4-Allylanisol, das verwendet werden kann, um Kiefern für den südländischen Kiefernkäfer (Southern Pine Beetle) wenig verlockend zu machen.

[0030] Wie oben angegeben, wird zu der wäßrigen Phase, die das Pheromon, einen grenzflächenaktiven Stoff und Polyisocyanat enthält, ein tertiäres Amin zugegeben. Das tertiäre Amin wird nach der Zugabe des mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, das das Pheromon und Polyisocyanat enthält, zugegeben. Es sollte ein gewisser Zeitraum vergehen, während dem das tertiäre Amin mit dem Polyisocyanat in Kontakt kommt und bevor die polyfunktionelle Verbindung, beispielsweise das polyfunktionelle Amin, zugegeben wird. Nach Labormaßstab beträgt der Zeitraum bei der Verwendung von Grammmengen wünschenswerter Weise etwa zwei Minuten, vorzugsweise etwa fünf Minuten. Der optimale Zeitraum kann vom Reaktionsmaßstab abhängen, aber durch Experimentieren bestimmt werden.

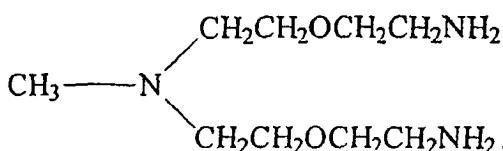
[0031] Das tertiäre Amin muß in der verwendeten Menge leicht in Wasser, das im Reaktionsgemisch vorhanden ist, löslich sein. Das einfachste tertiäre Amin ist Trimethylamin und diese Verbindung und seine C_2 -, C_3 - und C_4 -Homologen können verwendet werden. Natürlich ist es möglich, tertiäre Amine zu verwenden, die ein Gemisch aus Alkylgruppen enthalten, beispielsweise Methyldiethylamin. Das tertiäre Amin kann mehr als eine tertiäre Amineinheit enthalten. Es kann ebenso andere funktionelle Gruppen enthalten, vorausgesetzt, daß die-

se anderen funktionellen Gruppen die erforderliche Reaktion nicht beeinträchtigen oder die funktionellen Gruppen nutzbringend an der erforderlichen Reaktion teilhaben. Als ein Beispiel einer funktionellen Gruppe, die nicht beeinträchtigt, wird eine Ethergruppe genannt. Als Beispiele für Gruppen, die nutzbringend teilhaben, werden primäre und sekundäre Amingruppen genannt, die mit Isocyanatgruppen Harnstoffeinheiten bilden, und Hydroxylgruppen, die mit Isocyanatgruppen Urethaneinheiten bilden.

[0032] Beispiele geeigneter tertiärer Amine umfassen Verbindungen mit den folgenden Strukturen:



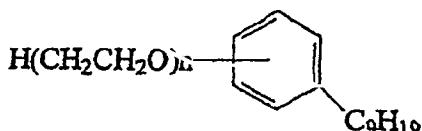
und



[0033] Von den tertiären Aminen wird Triethylamin (TEA) bevorzugt.

[0034] Die erforderliche Menge des tertiären Amins ist nicht sehr hoch. Üblicherweise wird es in Form einer Lösung zugeben, die 0,5 g TEA pro 10 ml Wasser enthält. Normalerweise genügen 0,5 Gew.-% dieser Lösung, basierend auf dem Gesamtgewicht, obwohl in einigen Fällen 0,7 Gew.-% erforderlich sind. Die verwendete Menge übersteigt normalerweise 1% nicht, obwohl auch, wenn mehr als 1% verwendet werden, keine Nachteile entstehen.

[0035] Für die wässrige Dispersion wird ein grenzflächenaktiver Stoff benötigt. Bevorzugt ist dieser ein nichtionischer, grenzflächenaktiver Stoff. Als Beispiele für geeignete grenzflächenaktive Stoffe werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylalkohol (PVA) und Poly(ethoxy)nonylphenol genannt. PVP ist in verschiedenen Molekulargewichten im Bereich von 20.000 bis 90.000 erhältlich und all diese können verwendet werden, jedoch ist PVP mit einem Molekulargewicht von etwa 40.000 bevorzugt. Poly(ethoxy)nonylphenole sind unter dem Handelsnamen Igepal mit verschiedenen Molekulargewichten, die von der Länge der Ethoxykette abhängen, erhältlich. Poly(ethoxy)nonylphenole der Formel



worin n einen durchschnittlichen Wert von etwa 9 bis etwa 13 aufweist, können verwendet werden, aber Igepal

630, das ein Molekulargewicht von etwa 630 kennzeichnet, ist das bevorzugte Poly(ethoxy)nonylphenol. Andere Beispiele für grenzflächenaktiven Stoffe umfassen Polyether-Blockcopolymere, wie Pluronic™ (Polyether-Polyol-Blockcopolymer; BASF Wyandotte Corp.) und Tetronic™ (Poly(ethoxyliertes, propoxyliertes) N,N,N',N'-tetrakis(3-hydroxypropyl)-ethylendiamin; BASF), Polyoxyethylenaddukte von Fettalkoholen, wie Brij™ (ethoxylierte Alkohole; ICI America Inc.) und Ester von Fettsäuren, wie Stearate, Oleate und dergleichen. Beispiele für Fettsäuren umfassen Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonoleat, Sorbitansequoleat und dergleichen. Beispiele für die Alkoholanteile der Fettsäurester umfassen Glycerin, Glucosyl und dergleichen. Fettsäureester sind kommerziell als Arlacel C® (Sorbitan-9-octadecenoat; ICI) erhältlich.

[0036] Grenzflächenaktive Stoffe variieren in ihren Eigenschaften, und die Eigenschaften des grenzflächenaktiven Stoffs beeinflussen die Größe der gebildeten Mikrokapseln. Wenn alles andere gleich ist, ergibt die Verwendung von PVP mit einem Molekulargewicht von 40.000 größere Mikrokapseln als Igepal 630. Die verwendeten grenzflächenaktiven Stoffe und auch der Grad und das Ausmaß der Bewegung beeinflussen die Größe der erhaltenen Mikrokapseln.

[0037] Im allgemeinen können sie 1 bis 100 µm groß sein, was von den angewandten Bedingungen abhängt. Zur Einkapselung und langsamen Freisetzung der Pheromone werden jedoch bevorzugt Mikrokapseln mit einer Größe von mindestens 10 µm bis 60 µm verwendet, und Mikrokapseln im Bereich von 20 bis 30 µm sind besonders bevorzugt.

[0038] Obwohl dies weniger bevorzugt wird, können auch ionische grenzflächenaktive Stoffe verwendet werden. Genannt werden teilweise neutralisierte Salze von Polyacrylsäuren, wie Natrium- oder Kaliumpolyacrylat oder Natrium- oder Kaliumpolymethacrylat.

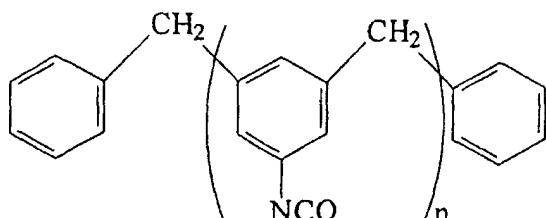
[0039] Die Dispersion der organischen Phase wird vorzugsweise durch Rühren erzeugt. Das Rühren wird bevorzugt vor der Zugabe des polyfunktionellen Amins zu dem Reaktionsgemisch verlangsamt. Übliche anfängliche Rührgeschwindigkeiten liegen zwischen 500 U/min und 2.000 U/min, vorzugsweise zwischen 1.000 U/min und 1.200 U/min.

[0040] Wie oben angegeben, liegt der Durchmesser der in dieser Erfindung hergestellten Mikrokapseln vorzugsweise zwischen 1 µm und 60 µm, stärker bevorzugt zwischen 20 und 30 µm. Die endgültige Einstellung des Durchmessers wird durch die Kontrolle der Bewegung des Reaktionsgemisches erhalten.

[0041] Das Polyisocyanat kann aromatisch oder aliphatisch sein und kann zwei, drei oder mehr Isocyanatgruppen enthalten. Beispiele für aromatische Polyisocyanate umfassen 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, Naphthalindiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und Triphenylmethan-p,p',p"-Trityltriisocyanat.

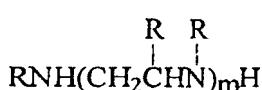
[0042] Aliphatische Polyisocyanate können gegebenenfalls aus aliphatischen Polyisocyanaten, die zwei Isocyanatfunktionalitäten, drei Isocyanatfunktionalitäten oder mehr als drei Isocyanatfunktionalitäten enthalten oder Gemischen dieser Polyisocyanate, ausgewählt werden. Vorzugsweise enthält das aliphatische Polyisocyanat 5 bis 30 Kohlenstoffe. Stärker bevorzugt umfaßt das aliphatische Polyisocyanat eine oder mehrere Cycloalkyleinheiten. Beispiele bevorzugter Isocyanate umfassen Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat; Isophorondiisocyanat; Trimethylhexamethylendiisocyanat; ein Trimer von Hexamethylen-1,6-diisocyanat, ein Trimer von Isophorondiisocyanat; 1,4-Cyclohexandiisocyanat; 1,4-(Dimethylisocyanato)cyclohexan, ein Biuret von Hexamethylendiisocyanat; Harnstoff von Hexamethylendiisocyanat; Trimethylen-diisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat und Butylen-1,2-diisocyanat. Gemische von Polyisocyanaten können verwendet werden.

[0043] Besonders bevorzugte Polyisocyanate sind Polymethylenpolyphenylisocyanate der Formel



worin n 2 bis 4 ist. Diese Verbindungen sind unter dem Handelsnamen Mondur-MRS erhältlich. Das molare Äquivalentverhältnis der Gesamtfunktionalität des primären Amins zu der Funktionalität des Isocyanats in dem System liegt vorzugsweise zwischen 0,8 : 1 bis 1 : 1,2 und stärker bevorzugt bei 1 : 1,1.

[0044] Die polyfunktionelle Verbindung, die die Amin- und/oder Hydroxy-funktionellen Gruppen enthält, enthält mindestens zwei funktionelle Gruppen, die aus primärem Amin, sekundärem Amin und Hydroxygruppen ausgewählt sind, und sollten wasserlöslich sein. Beispiele geeigneter Verbindungen umfassen Ethylendiamin, Diethylentriamin und Verbindungen der allgemeinen Formel



worin m einen Wert von 1 bis 8 ausmacht und jedes R unabhängig Wasserstoff oder Methyl ist. Ebenso nutzbar

sind Verbindungen, deren Struktur der oben genannten Formel gleicht, die aber ein oder mehrere Sauerstoffatome aufweisen, die in Etherbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorliegen. Bevorzugt ist R Wasserstoff, insbesondere bei den Aminoendgruppen. Aromatische Diamine, wie beispielsweise Toluoldiamin, können verwendet werden. Es können ebenso Gemische polyfunktioneller Verbindungen verwendet werden. Ge nannt werden Tetraethylpentamin (TEPA) und Pentamethylenhexamin, von denen TEPA bevorzugt wird.

[0045] Als das mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel wird ein nicht polares Lösungsmittel verwendet, das gegenüber der Einkapselungsreaktion inert ist, in dem aber das Polyisocyanat und das einzukapselnde Material gelöst oder suspendiert werden können. Als geeignete Lösungsmittel werden Kohlenwasserstofflösungs mittel genannt, wie Kerosin, und Alkylbenzole, wie Toluol, Xylol und dergleichen. Wünschenswerter Weise werden nur kleine Mengen des Lösungsmittels verwendet, so genügen normalerweise Mengen bis zu etwa 5%, basierend auf der Wassermenge, und in den meisten Fällen wird das Lösungsmittel bevorzugt in einer Menge von etwa 3% oder weniger verwendet.

[0046] Die Reaktion verläuft ohne weiteres bei Raumtemperatur, vorteilhaft wäre aber unter Raumtemperatur, bis etwa 0°C, zu arbeiten, bevorzugt bei etwa 15°C.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Produkt des Mikro einkapselungsverfahrens eine Vielzahl an Mikrokapseln mit einer Größe im Bereich von 10 bis 60 µm, stärker bevorzugt 20 bis 30 µm, und ein eingekapseltes Pheromon, das in der Polyharnstoff- oder Polyharnstoff/Polyurethanhülle enthalten ist. Die Kapseln verbleiben suspendiert in Wasser, das heißt, sie weisen eine Dichte von weniger als 1 auf, und die Hülle besitzt trotz allem Elastizität und Porosität, um die langsame Freisetzung des eingekapselten Pheromons zu erlauben. Die Mikrokapseln können in Wasser suspendiert sein, um eine Suspension zu erhalten, die für das Besprühen aus der Luft geeignet ist. Die Suspension kann ein Suspensionsmittel enthalten, wie beispielsweise ein Gummi-Suspensionsmittel, wie Guargummi, Rhamsangummi oder Xanthangummi.

[0048] Es ist nicht als wichtig erachtet worden, einen Lichtstabilisator einzubeziehen, um die eingekapselten Pheromone zu schützen. Für den Fall, daß es notwendig ist, ist die Einbindung eines Lichtstabilisators jedoch im Umfang der Erfindung enthalten. Geeignete Lichtstabilisatoren umfassen die tertiären Phenylendiaminverbindungen, die in CA 1 179 682 A offenbart sind, und dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme einbezogen ist. Der Lichtstabilisator kann durch seine Auflösung mit dem Pheromon und dem Polyisocyanat in dem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel eingebunden werden. Alternativ kann ein Lichtstabilisator in die Polyharnstoffhülle eingebunden werden, wie in CA 1 044 134 A gelehrt.

[0049] Um die Bestimmung der Verteilung gesprührter Mikrokapseln zu unterstützen ist es möglich einen Farbstoff in die Mikrokapseln einzubinden. Der Farbstoff sollte öllöslich sein und kann mit dem Pheromon und dem Polyisocyanat in das wasserlösliche Lösungsmittel eingebunden werden. Alternativ oder zusätzlich kann ein öllöslicher oder öldispersierbarer Farbstoff in der wäßrigen Suspension der Mikrokapseln enthalten sein, wo er durch die Mikrokapselhülle absorbiert wird. Geeignete öllösliche oder öldispersierbare Farbstoffe sind von der DayGlo Color Corporation, Cleveland, Ohio zu erhalten und umfassen Blaze Orange, Saturn Yellow, Aurora Pink und dergleichen.

[0050] Obwohl die Erfindung bezogen auf die Einkapselung von mit Wasser teilweise mischbaren Pheromonen beschrieben worden ist, können in der gleichen Weise andere Moleküle, die in der Natur wirksam sind, eingekapselt werden. Als Beispiele werden Linalool, Terpineol, Fenchon und Keto-Decensäuren und Hydroxy-Decensäuren genannt, die die Aktivität von Arbeitsbienen antreiben. Eingekapseltes 4-Allylanisol kann verwendet werden, um Kiefernbäume für den südländischen Kiefern käfer weniger anziehend zu machen. Eingekapseltes 7,8-Epoxy-2-methyloctadecan kann verwendet werden, um den Nonnennacht falter (nun moth) oder den Schwammspinner (gypsy moth) zu bekämpfen. Es können natürliche Geschmacksstoffe oder Duftstoffe eingekapselt werden. All diese Anwendungen und Mikrokapseln, die diese Materialien enthalten, sind im Umfang der vorliegenden Erfindung einbezogen.

[0051] Die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele werden bereitgestellt, um die vorliegende Erfindung besonders zu veranschaulichen.

Teilweise mit Wasser mischbare Pheromone

Beispiel 1

[0052] Tetradecanal (TD) (1 g) und Toluol (3 g) wurden mit Polymethylenpolyphenylisocyanat (Mondur-MRS*) (4 g) gemischt. Das Gemisch wurde zu einem 500 ml Glasreaktor zugegeben, der deionisiertes (DI) Wasser (100 ml) und PVP mit einem Molekulargewicht von etwa 40.000 (1 g) enthielt. Die Lösung wurde bei 1.000 U/min 5 Minuten gerührt und anschließend wurde eine kleine Menge verdünntes, wäßriges TEA (0,5 g/10 ml Wasser) zugegeben. Nach 5 Minuten wurde das Rühren auf etwa 800 U/min für die langsame Zugabe von TEPA (50 g einer 5%igen wäßrigen Lösung) reduziert. Das Rühren wurde 4 Stunden fortgesetzt, danach wurde die Bewegung gestoppt. Es wurden einzelne, sphärische Mikrokapseln hergestellt, die einen Teilchengrößenbereich von 10 bis 100 µm aufwiesen.

Beispiel 2

[0053] Es wurde das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren verwendet, außer daß anstelle von Toluol p-Xylol als das Verdünnungsmittel verwendet wurde. TD (5 g) wurde mit Mondur-MRS* (10 g) und p-Xylol (15 g) gemischt. Das Gemisch wurde in DI Wasser (200 ml) gegeben, das PVP (2 g) enthält. Die organische Phase wurde mit einer Rührgeschwindigkeit von 1.000 U/min dispergiert. TEA (0,5 g in Wasser) wurde nach 5 Minuten zugegeben. Nach weiteren 5 Minuten wurde tropfenweise TEPA (50 g einer 5%igen wäßrigen Lösung) zugegeben, während das Reaktionsgemisch bei ungefähr 800 U/min gerührt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden gerührt. Es wurden einzelne Mikrokapseln von 10 bis 90 mm erhalten. Diese Mikrokapseln verblieben suspendiert in Wasser.

Beispiel 3

[0054] Decylaldehyd (DA) (1 g), (Mondur-MRS*) (4 g), eine Handelsmarke der Bayer Company, und Toluol (3 g) wurden in einen 500-ml-Glasreaktor gegeben, der PVP (1 g) und DI Wasser (100 ml) enthielt. Das Gemisch wurde bei 1.200 U/min über einen Zeitraum von einer Minute gerührt. TEA (0,5 g) wurde mit DI Wasser (15 ml) verdünnt und die Lösung wurde zu dem Reaktor gegeben. Nach 5 Minuten wurde tropfenweise TEPA (38 g einer 5%igen wäßrigen Lösung) zugegeben. Die Reaktion wurde bei 1.200 U/min für weitere 10 Minuten gerührt. Die Rührgeschwindigkeit wurde dann für zwei Stunden auf 800 U/min und anschließend für zwei Stunden auf 500 U/min gesenkt. Während des Reaktionsverlaufs wurden einzelne Kapseln gebildet. Die Kapseln lagen im Größenbereich von 10 bis 100 mm.

Vergleichsbeispiel A

[0055] Dieses Beispiel ist vergleichend und veranschaulicht einen Versuch DA-Mikrokapseln in Abwesenheit eines tertiären Amins herzustellen. DA (1 g), Mondur-MRS* (4 g) und Toluol (3 g) wurden in ein Gemisch aus PVP (1 g) und DI Wasser (100 ml) in einen 500-ml-Glasreaktor eingeführt. Die Lösung wurde 2 Minuten bei 1.200 U/min gerührt. TEPA (5%ige wäßrige Lösung) wurde während Röhrens bei etwa 800 U/min in den Reaktor dosiert. Nach der Zugabe von 5 ml der TEPA-Lösung wurde Koagulation beobachtet. Insgesamt wurden 15 g TEPA-Lösung zugegeben und es wurde zugelassen, daß die Reaktion über zwei Stunden verläuft. Das isolierte Produkt lag in Form eines Koagulats vor.

Beispiel 4

[0056] Das in Vergleichsbeispiel A skizzierte Verfahren wurde übernommen, aber als tertiäres Amin wurde TEA verwendet, anstelle von DA wurde TD verwendet, statt Toluol wurde Xylol verwendet und das Verhältnis von TD zu inertem Verdünnungsmittel wurde von 1 : 3 auf 1 : 9 geändert. TD (3 g) und p-Xylol (27 g) wurden mit Mondur-MRS* (8 g) gemischt. Das Gemisch wurde dann in DI Wasser (150 ml), das PVP (2 g) enthält, in einen Glasreaktor gegeben. Die Reaktanten wurden bei 1.000 U/min gerührt, um eine gleichmäßige Suspension herzustellen. Während das Gemisch bei ungefähr 800 U/min gerührt wurde, wurde TEA (0,5 g in 10 ml) zugegeben. Anschließend wurde weiteres TEPA (12 g) in DI Wasser (38 ml) zugegeben. Das Röhren wurde 3 Stunden weitergeführt. Die resultierenden einzelnen Kapseln wurden durch ein optisches Mikroskop charakterisiert und die Teilchengröße lag zwischen 20 und 100 µm. Die Kapseln verblieben suspendiert in Wasser.

Beispiel 5

[0057] PVP (1 g) wurde in Wasser (325 g) in einen 1-Liter-Glasreaktor gegeben. Z-10-Nonadecenal (45 g) und p-Xylol (15 g) wurden mit Mondur MS (6 g) gemischt, was dann unter Röhren bei 1.800 U/min dem Reaktor zugegeben wurde. Nach zwei Minuten wurde tropfenweise TEA (0,5 g in 5 ml Wasser) zugegeben, gefolgt von der tropfenweisen Zugabe von TEPA (4 g in 20 ml Wasser). Die Reaktion wurde nach der Beendigung der Zugabe von TEPA unter einer Bewegung um die 1.000/min 40 Minuten fortgeführt. Anschließend wurde ein Gemisch aus 1,5 g Rhamsangummi, 2 g Poxel (1,2-Benzisothiazolin-3-on, ein Konservierungsmittel) und 0,2 g Igepal CO-630 Emulgator in 50 g Wasser in den Reaktor eingeführt. Die Größe der Mikrokapseln lag in einem Bereich von 5 bis 40 µm. Die Analyse des Produkts ergab, daß die festen Mikrokapseln 16 Gew.-% des Reaktionsproduktes und das eingekapselte Z-10-Nonadecenal 9,47 Gew.-% des Produkts bildeten.

[0058] Die Verbindung E/Z-11-Tetradecenal wurde unter Anwendung des Verfahrens aus Beispiel 5 in einzelne Mikrokapseln eingebunden.

Beispiel 6

[0059] PVP (11 g) wurde in 3.490 g Wasser in einem 8 l großen Reaktor verdünnt. Eine Ölphase, die Z-10-Nonadecenal (479 g), p-Xylol (159 g) und Mondur MS (64 g) enthält, wurde unter Röhren bei 1.800 U/min in den Reaktor gegeben. TEA (2 g in 50 g Wasser) wurde zugegeben, um die Polymerisation zu starten, gefolgt von der Zugabe von TEPA (42 g in 200 g Wasser) bei einer Geschwindigkeit von 3 ml/min. Nach der Beendigung der Zugabe des TEPA wurde die Suspension bei 1.000 U/min 40 Minuten gerührt. Ein Gemisch aus Rhamsangummi (16 g), Proxel (20 g) und Igepal CO-630 (2 g) in 500 g Wasser wurde in den Reaktor gegeben und gut mit der Suspension der Kapseln gemischt. Die Analyse des Produkts ergab einen Feststoffgehalt von 16%, der 9,51% eingekapseltes Z-10-Nonadecenal (basierend auf der Gesamtmenge) enthält.

Beispiel 7

[0060] PVP (10 g) wurde in DI Wasser (4,21) in einem 8-Liter-Reaktor gelöst und das Gemisch wurde bei 1.400 U/min gerührt. E-11-Tetradecen-1-ol (500 g) wurde in p-Xylol (160 g) gelöst, zu dieser Lösung wurde Iso-phorondiisocyanat (IPDI) (84,8 g) zugegeben und das Gemisch wurde bei einer Rührgeschwindigkeit von 1.200 U/min dem Reaktor zugegeben. TEA (1 g) wurde mit DI Wasser (20 ml) verdünnt und die Lösung wurde dem Reaktor bei einer Rührgeschwindigkeit von 1.700 U/min zugegeben. Nach 5 Minuten wurde bei einer Geschwindigkeit von 3 ml pro Minute TEPA (40 g) in Wasser (80 ml) zugegeben. Nach der Beendigung der Zugabe von TEPA wurde die Suspension bei 1.650 U/min 30 Minuten gerührt. Es wurden einzelne Kapseln von 10 bis 80 µm erhalten.

[0061] Durch das Verfahren von Beispiel 7 wurden die folgenden Alkohole in einzelne Mikrokapseln eingeführt:

Z-11 C14-Alkohol

Z-8 C12-Alkohol

E,E-8,10 C12-Alkohol.

Pheromonformulierungsleistung

[0062] Um die physikalische Leistung nach der Besprühung aus der Luft aufzuzeigen wurden zwei Parameter gemessen: (1) die Luftkonzentration des aus der mikroeingekapselten Formulierung freigesetzten Pheromons und (2) die Menge der Formulierung, die über einen gewissen Zeitraum auf den Blättern verbleibt.

Verfahren für E/Z-11-Tetradecenal

[0063] Für die Besprühung aus der Luft (\approx 100 g/ha) der eingekapselten Formulierung des Geschlechtspheromons des Fichtenknospenwurms (95/5 E/Z-11-Tetradecenal) wurde eine ungefähr 5 Hektar große Fläche (gemischt mit Balsamanne, Ahorn und Schwarzfichte) ausgewählt.

[0064] Die Formulierungsablagerung wurde teilweise durch den Einsatz wasserempfindlicher Ablagerungskarten (deposit cards) über die gesamte Fläche und die Entnahme von Blattproben nach dem Besprühen aus der Luft eingeschätzt. Die Proben wurden aus niederen, mittleren und höheren Baumkronenhöhen der 10 Meter hohen Fichtenbäume entnommen. Das Entnehmen der Blattproben wurde gleichzeitig mit der Entnahme von Luftproben für die Dauer des Experiments wie folgt fortgeführt.

Feldbewertung

Luftbestimmungen

[0065] Die Entnahme der Luftproben wurde innerhalb von 24 Stunden nach der Auftragung der Formulierung begonnen und alle vier oder fünf Tage über die Dauer der geschätzten Flugphase der Geschlechtsreifen wiederholt. Nahe dem Zentrum der etwa 5 ha großen Testfläche wurden zwei Probeentnahmestellen gekennzeichnet und durch ungefähr 6,1 m (20 Fuß) getrennt. Über einen Zeitraum von zwei Stunden wurden zwei Kubikmeter Luft durch 25 g Absorptionsmittel (in einer 3×20 cm Glassäule) gezogen. Bis zur Lösungsmittlextraktion, -konzentration, und -quantifikation durch ein Gaschromatography-Elektroantennogramm (GC-EAD) wurde das Absorptionsmittel bei -10°C gelagert.

Blattbestimmungen

[0066] Innerhalb von 24 Stunden der Auftragung der Formulierung und ungefähr alle vier oder fünf Tage danach bis zum Ende der Flugphase der Geschlechtsreifen wurden Zweigproben von zwei 6-Punkt-Durchgangs-

schnittpunkten (six point transit intersections) gesammelt. Bis zur Lösungsmittlextraktion und -quantifikation durch GC-FID und/oder GC/EAD wurden die Blattproben bei -10°C gelagert.

Laborbewertung

[0067] Feld/Laborbewertungsprotokolle wurden ebenso vor Ort erstellt. Die Pheromonformulierung wird in den bekannten Mengen auf die Blattoberfläche aufgetragen, und das Blatt wird einer Vielzahl an Umweltbedingungen für eine verschiende Anzahl an Wochen ausgesetzt (Kontrolle der Auswirkungen von Wind, Regen und Sonne auf die Haftung der Formulierung und die Freisetzungsgeschwindigkeit). Die Blattproben werden regelmäßig entnommen und die freigesetzten Pheromone, ebenso wie die restlichen Pheromone, die über einen gewissen Zeitraum auf dem Blatt verbleiben, werden quantifiziert.

Formulierungseinschätzung

- (a) Die Luftproben wurden hinsichtlich der Pheromonniveaus durch die GC-EAD-Technik analysiert. Die Proben enthielten zu Anfang des Experiments niedrige Niveaus des Pheromons ($c 1 \text{ mg/m}^3$) und drei bis vier Wochen später sehr niedrige Niveaus ($1 \text{ bis } 10 \text{ pg/m}^3$).
- (b) Für die Analyse wurden Blattproben gesammelt.
- (c) Laborbewertung der Freisetzungsmerkmale der Pheromonformulierung
 - bekannte Mengen der Formulierung wurden auf kleine Fichtenbäume aufgetragen und diese Bäume wurden unter verschiedenen Umweltbedingungen gehalten. In allen durchgeführten Tests betrug die Menge der Pheromon enthaltenden Formulierung, die auch nach vier Wochen auf den Bäumen, die allen Elementen (Wind, Regen und Sonne) ausgesetzt waren, auf den Blättern verblieben ist, 5 bis 10% derer, die zu Anfang des Experiments aufgetragen wurde. Die Auswirkungen von Sonne und Regen auf die Langlebigkeit der Formulierung waren offensichtlich. Die über den Testzeitraum entnommen Zweigproben wurden auf die Pheromonfreisetzung geprüft. Das Pheromon wurde im gesamten Testzeitraum von vier Wochen aus der Formulierung auf die Zweige freigesetzt.

Z-10-Nonadecenal

Verfahren für Z-10-Nonadecenal

[0068] Die Pheromonformulierung wurde durch einen Helikopter mit einer Geschwindigkeit von $\approx 100 \text{ g}$ des Wirkstoffs/ha auf die Testfläche und eine Kontrollfläche, die Schwarzfichte enthält, aufgebracht. Zum Zwecke der Bewertung der Formulierung wurden ebenso drei Fichtenbäume mit einer zusätzlichen Formulierung besprüht (Rucksacksprüher).

[0069] Die Formulierungsablagerung wurde teilweise mit wasserempfindlichen Tröpfchenkarten (droplet cards), die vor dem Sprühen auf die Fläche aufgebracht wurden, eingeschätzt.

Feldbewertung

Bestimmung der Luft

[0070] Wie oben für E/Z-11-Tetradecenal beschrieben.

Bestimmung des Blatts

[0071] Wie oben für E/Z-11-Tetradecenal beschrieben.

Ergebnisse

[0072] Die über den Frühling und Sommer durchgeführten Laborstudien der Formulierungsbewertung zeigen auf, daß aus der MEC-Formulierung, die auf die kleinen Fichtenbäume aufgetragen wurde, eine vier Wochen andauernde Freisetzung des Blattwespen-Pheromons erreicht wurde. Ungefähr 5% der aufgetragenen Formulierung verblieben auf den Bäumen, die über einen Zeitraum von vier Wochen den Elementen ausgesetzt waren. Nach etwa fünf Wochen wurden noch immer niedrige Niveaus des freigesetzten Pheromons auf diesen Blattproben entdeckt. Die Ergebnisse der Laborbewertung lassen erkennen, daß die Formulierung eine Lebensdauer von mindestens vier Wochen mit andauernder Freisetzung aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einkapseln eines teilweise mit Wasser mischbaren organischen Materials in eine Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle, wobei das Verfahren umfaßt:

- (a) Bereitstellen einer wäßrigen Phase, die einen oberflächenaktiven Stoff enthält;
- (b) Dispergieren eines mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittels, in dem das einzukapselnde teilweise mit Wasser mischbare Material und ein Polyisocyanat gelöst oder dispergiert sind, in der wäßrigen Phase, um eine Dispersion aus Tröpfchen eines organischen Lösungsmittels in der kontinuierlichen wäßrigen Phase zu bilden;
- (c) Zugeben eines wasserlöslichen tertiären Amins zu der Dispersion;
- (d) danach Zugeben einer polyfunktionellen Verbindung, die funktionelle Gruppen enthält, ausgewählt aus primärem Amin, sekundärem Amin und Hydroxygruppen, wobei hierbei einzelne Kapseln gebildet werden, die aus dem in einer Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle eingekapselten Material bestehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das tertiäre Amin zu der wäßrigen Dispersion mindestens etwa zwei Minuten vor der Zugabe der polyfunktionellen Verbindung zu der wäßrigen Dispersion zugegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das tertiäre Amin Triethylamin ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das eingekapselte Material ein Alkohol, ein Aldehyd, ein Keton, eine Säure, ein Ether oder ein Mercaptan ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das eingekapselte Material eine organische Verbindung ist, die ein Molekulargewicht in einem Bereich von 100 bis 400 hat und ein, zwei oder drei Sauerstoffatome aufweist.

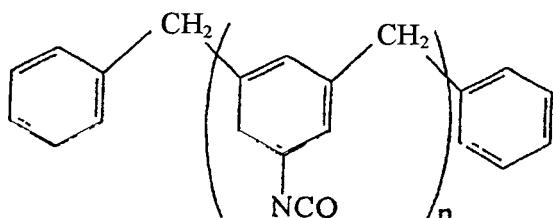
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein teilweise mit Wasser mischbares Pheromon eingekapselt wird und der oberflächenaktive Stoff ein Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein teilweise mit Wasser mischbares Pheromon eingekapselt wird und der oberflächenaktive Stoff ein Poly(ethylenoxy)nonylphenol ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polyisocyanat ein Polymethylenpolyphenylisocyanat ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polyisocyanat aus 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Naphthalindiisocyanat und 2,4,6-Toluoltiisocyanat ausgewählt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Polymethylenpolyphenylisocyanat eines der Formel



ist, worin n 2 bis 4 ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die polyfunktionelle Verbindung ein Amin ist, das zumindest 4 Stickstoffatome enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die polyfunktionelle Verbindung Tetraethylpentamin ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Durchmesser der Polyharnstoffhülle zwischen 10 µm und 60 µm beträgt.

14. Mikrokapseln, die ein teilweise mit Wasser mischbares Material umfassen, das in eine Polyharnstoff- oder Polyharnstoff/Polyurethanhülle eingekapselt wurde, wobei die Mikrokapseln ein wasserlösliches tertiäres Amin umfassen.

15. Mikrokapseln nach Anspruch 14, wobei die Menge des eingekapselten Materials mindestens 5%, ba-

sierend auf dem Gesamtgewicht der Mikrokapseln, beträgt.

16. Mikrokapseln nach Anspruch 14, wobei das eingekapselte Material ein teilweise mit Wasser mischbares Pheromon ist und die eingekapselte Menge mindestens 9% beträgt.

17. Mikrokapseln nach Anspruch 14 mit einer relativen Dichte kleiner als 1.

18. Verfahren zur Bekämpfung eines Schädlingsorganismus in der Landwirtschaft, im Gartenbau oder der Forstwirtschaft, wobei das Verfahren die Anwendung von Mikrokapseln, die ein teilweise mit Wasser mischbares Material umfassen, das einen Lebensvorgang, der für das Überleben des Zielschädlings lebenswichtig ist, beeinflußt, auf den Schädlingsorganismus oder dessen Lebensraum oder eine zu schützende Nutzpflanze, umfaßt, wobei das Material in eine Polyharnstoff- oder Polyurethanhülle, die ebenso ein wasserlösliches, tertiäres Amin enthält, eingekapselt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen