



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 843 A1**

4(51) **B 01 J 13/02**
A 01 N 25/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 280 571 0

(22) 13.09.85

(44) 19.11.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Dietrich, Klaus, Dr. sc.; Nastke, Rudolf, Dr.; Geistlinger, Hildegard; Lewandowski, Ekkehart, Dipl.-Chem.;
Teige, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Körner, Hans-Jürgen, Dr.; Wildgrube, Wolfgang, Dr.; Graßhoff, Werner, Dr.;
Otto, Dieter, Prof. Dr.; Müller, Hans-Joachim, Prof. Dr.; Müller, Hanna, Dr., DD

(54) Verfahren zur Mikroverkapselung von Pestiziden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das es ermöglicht, Pestizide so einzukapseln, daß eine ausreichende Stabilität, verringerte Allgemeintoxizität und ein langer Wirkungszeitraum erreicht wird. Aufgabe war es, die Kapselbildung unter Verwendung wasserlöslicher Aminoharze in wäßriger Dispersion, zu ermöglichen. Die Aufgabe konnte gelöst werden, indem der wäßrigen Dispersion partiell methanolveresterte, wasserlösliche, kationisch modifizierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte ohne weitere Zusätze mit einem Gehalt an freien Methylolgruppen von 0,75 bis 3,0 Mol/Mol Melamin zugesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Mikroverkapselung von Pestiziden, in wäßriger Dispersion unter Verwendung wasserlöslicher Aminoharze, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Kapselung partiell methanolveretherte, wasserlösliche kationisch-modifizierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte ohne weitere Zusätze mit einem Gehalt an freien Methylolgruppen von 0,75 bis 3 Mol/Mol Melamin zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der pH-Wert zwischen 1,0 und 7,0 liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Mikroverkapselung von Pestiziden. Die mikroverkapselten Pestizide eignen sich besonders als Schädlingsbekämpfungsmittel in der Agrochemie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Pestizide, z. B. Phosphorsäureester, werden normalerweise als Pflanzenschutzmittel in wäßrig-organischer Lösung bzw. Emulsion eingesetzt. Ein Nachteil dieser Anwendungsform ist ihre kurze Wirkungsdauer nach dem Ausbringen, so ist der Hauptteil der insektiziden Aktivität von insektiziden Phosphorsäureestern bereits ein bis zwei Tage nach dem Ausbringen weitgehend abgeklungen.

Ein weiterer Nachteil ist die oft hohe Warmblüttoxizität dieser Pestizide. So beträgt die LD₅₀ für Parathion-Methyl-Konzentrat mit 50% Aktivsubstanz Thiophosphorsäure-0,0-dimethyl-0-p-nitrophenyl-ester (Wofatox des VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DDR) nur 39 mg pro kg Ratte, es gehört deshalb zur Giftabteilung 1. Wegen der hohen Toxizität ist es wünschenswert, Applikationsformen zu finden, bei denen die akute Toxizität der Phosphorsäureester verringert ist. Für die Lösung der aufgeführten Probleme gibt es bereits Phosphorsäureester enthaltende Pestizide in mikroverkapselter Form. Die Mikroverkapseln werden durch Grenzflächenpolykondensation von Dicarbonsäurechloriden mit Diaminen erhalten und als Handelsprodukt Pencap M (Penwalt Corporation, USA) vertrieben. Durch die Verkapselung verringerte sich die Toxizität auf etwa 10% der Toxizität des unverkapselten Wirkstoffs, die Wirkungsdauer wird auf über 8 Tage verlängert (C. B. DeSaigny und E. E. Iry in J. E. Vandegaer „Microencapsulation“ Plenum Press, New York u. London, 1974).

Dieses Mikroverkapselungsverfahren für insektizide Phosphorsäureester besitzt aber einige schwerwiegende Nachteile. So ist die angewandte Grenzflächenpolykondensation an nicht leicht zugängliche, teure und unbequem handhabbare Ausgangsprodukte (Dicarbonsäurechloride und Diamine) gebunden. Erschwerend kommt hinzu, daß infolge der Irreversibilität der Polymerbildungsreaktion auf den Tröpfchen der emulgierten insektiziden Phosphorsäureester genaue stöchiometrische Verhältnisse der Komponenten eingehalten werden müssen, was eine sehr genaue Dosierung der Komponenten erfordert. Auch die Mikroverkapselung von Agrochemikalien mit wasserlöslichen Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ist bereits in USP 3516941 unter vielen anderen Beispielen erwähnt. So wird zum Beispiel ein Herbizid mit einem durch Triethanolamin modifizierten Harnstoffharz verkapselt. Das Herbizid hat seine Effektivität durch die Mikroverkapselung für zwei Wochen beibehalten.

In der britischen Patentschrift 2113170 wird die Mikroverkapselung von Pestiziden mit Mischungen von wasserlöslichen kationischen Harnstoffharzen und Aminoharz-Vorkondensaten beschrieben. So wurden für die Kapselbildung ein spezielles kationisches Harnstoffharz, ein bis zwei Aminoharzvorkondensate und ein anionisches Tensid, das für die Stabilisierung der Dispersion und damit eine günstige Kapselwandbildung sorgen soll, eingesetzt. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß die Kernsubstanz in wäßriger Phase, die das wasserlösliche kationische Harnstoffharz und anionische Tensid enthält, dispergiert und das Prepolymer vor, während oder nach der Dispergierphase zugeführt wird. Die angewendete Verfahrensweise besitzt aber, wie alle bisher beschriebenen Methoden zur Mikroverkapselung mit wasserlöslichen Aminoharzen, eine Reihe von entscheidenden Nachteilen. Dazu zählen beispielsweise:

- die Empfindlichkeit auf geringe Eigenschaftsschwankungen der als Emulgatoren verwendeten wasserlöslichen Copolymere (z. B. Molmasse, Molmassenverteilung, Copolymerisationsverhältnisse)
- die Komplexität des Prozesses
- die Notwendigkeit besonders hoher Scherwirkung beim Dispergieren und während der Kapselbildung zur Verhinderung der Agglomeration
- starke Einflüsse der Emulgatorqualität auf die Kapseleigenschaften
- die Tatsache, daß die Systeme zu hoher Viskosität tendieren und deshalb nur verdünnte Dispersionen erhalten werden können
- die geringe Abscheidungstendenz der gelösten Wandbildungsmaterialien auf dem Kernmaterial, die oft zu qualitativ schlechten Kapseln führt
- die Abhängigkeit der Kapselwandeigenschaften von den Eigenschaften der verwendeten Harze
- die Verhinderung der Bildung von dicken Wänden mit besserer Rückhaltung der gekapselten Stoffe bei Zusatz von erhöhten Mengen Wandbildner.

Die Lösung der vielfältigen Probleme beim Verwenden wäßriger Aminoharzlösungen wird in der EP-PS 120504 darin gesehen, daß nicht in Wasser lösliche Aminoharze verwendet werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren, das es ermöglicht, Pestizide so einzukapseln, daß die entstehenden Mikro kapseln eine ausreichende Stabilität, verringerte Allgemeintoxizität und einen verlängerten Wirkungszeitraum besitzen und einfache Ausgangsstoffe zur Verkapselung eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Kapselbildung unter Verwendung wasserlöslicher Aminoharze in wäßriger Dispersion, die als Kernsubstanz nicht bzw. schwer in Wasser lösliche Pestizide enthalten, zu ermöglichen.

— Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe konnte gelöst werden, indem für die Bildung der Kapselwand partiell methanolveretherte, wasserlösliche kationisch modifizierte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte ohne weitere Zusätze der wäßrigen Dispersion zugegeben werden.

Zum Einkapseln eignen sich aus einzelnen Substanzen bestehende Pestizide, z. B. Phosphorsäureester oder Polychlorcamphene sowie Mischungen davon oder einzelne Substanzen in Mischung mit anderen Wirkstoffen oder nicht- bzw. schwer in Wasser löslichen Lösungs- und Verdünnungsmitteln.

Die Harze können neben Melamin noch andere in der Aminoharzchemie übliche Zusätze, wie Harnstoff, Dicyandiamid, Benzoguanamin, Acetoguanamin oder ähnliche Verbindungen enthalten.

Als kationische Modifikatoren werden Alkylamine, wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin u. a., Alkanolamine, wie Mono-, Di- oder Triethylanolamin oder ähnlichen Verbindungen verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten partiell methanolveretherten wasserlöslichen kationisch modifizierten Aminoharze enthalten neben methanolveretherten Methylolgruppen freie Methylolgruppen in Konzentrationen zwischen 0,75 und 3 Mol pro Mol Melamin und werden durch Umsetzung von Formalin mit Melamin, anschließender partieller Veretherung mit Methanol und Zusatz von kationischem Modifikator hergestellt.

Die Kapselbildung erfolgt erfindungsgemäß bei pH-Werten zwischen 1,0 und 7,0 vorzugsweise zwischen 2,0 und 5,0, Temperaturen bis 100°C und Reaktionszeiten zwischen 30 min und 20 Stunden. Die Verkapselung wird so durchgeführt, daß der oder die zu verkapselnden wasserunlöslichen insektiziden Phosphorsäureester unter hoher Scherung in auf den Reaktions-pH-Wert eingestelltem Wasser ohne weitere Zusätze emulgiert werden. Dabei kann die Emulsion bereits auf die Reaktionstemperatur erwärmt werden, es ist aber auch möglich, das wasserlösliche partiell methanolveretherte kationisch modifizierte Melaminharz bereits bei Raumtemperatur zuzusetzen und erst dann zu erwärmen.

Nach der Harzzugabe wird die Emulsion noch 5 bis 240 min unter starker Durchmischung bei der Reaktionstemperatur gehalten, dann kann unter langsamem Rühren die Kapselbildung zuende geführt werden. Nach Abschluß der Kapselbildung kann die wäßrige saure Kapseldispersion neutralisiert werden.

Als im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verkapselnde insektizide Phosphorsäureester werden alle nicht — oder nur wenig — in Wasser löslichen insektiziden **Phosphorsäureester**, wie z. B.

- Dichlorovos (Phosphorsäure-0,0-dimethyl-0-2,2-dichlorvinyl-ester),
- Naled (Phosphorsäure-0,0-dimethyl-0-[1,2-dibrom-2,2-dichlor-ethyl]-ester),
- Butonat (1-Butyryloxy-2,2,2-trichlorethylphosphorsäure-0,0-dimethylester),
- Chlorfenvinphos (Phosphorsäure-0,0-diethyl-0-[2-chlor-1-2,4-dichlorphenyl]-vinyl-ester),

Thiophosphorsäureester, wie z. B.

- Parthion-Methyl (Thiophosphorsäure-0,0-dimethyl-0-p-nitrophenyl-ester),
- Bromophos (Thiophosphorsäure-0,0-dimethyl-0-[4-brom-2,5-dichlorphenyl]-ester),

Dithiophosphorsäureester, wie z. B.

- Dimethoat (Dithiophosphorsäure-0,0-dimethyl-S-[N-methylcarbonoyl]-ester),
- Malathion (Dithiophosphorsäure-0,0-dimethyl-S-[1,2-dicarbethoxy-ethyl]-ester),
- Phosmet (Dithiophosphorsäure-0,0-dimethyl-S-phthalimidomethyl-ester)

und andere insektizide Phosphorsäureester verstanden.

Die mittlere Größe der Kapseln ist durch Wahl der Durchmischungsbedingungen innerhalb der ersten 240 min nach der Zugabe des Aminoharzes zwischen ca. 3 und 50 Mikrometer einstellbar, so daß es relativ leicht gelingt, für bestimmte Anwendungsfälle optimale Kapselgrößen herzustellen.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch anorganische oder organische Säuren, es können mit Erfolg auch Puffersysteme verwendet werden.

Vorteilhaft ist bei den erfindungsgemäß hergestellten Mikro kapseln die hohe mechanische Stabilität der Kapseln, so daß auch nach mehreren Tagen eine hohe Wirkstoffkonzentration erhalten bleibt und ihre verringerte Toxizität, die für die Verwendung als Insektizid besonders wichtig ist sowie die Verwendung einfacher Ausgangsstoffe für die Bildung der Kapselwand.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

A. Herstellung der Harzlösungen

Allgemeine Verfahrensweise

Eine bestimmte Menge Formalin wird auf pH 9 eingestellt und auf 80°C erwärmt, die entsprechende Menge Melamin zugesetzt und bis etwa 95°C erhitzt. Danach wird die Lösung auf 60°C abgekühlt, mit halbkonz. HCl angesäuert und die 3fach molare Menge Methanol (bezogen auf die angewandte Formaldehydmenge) zugesetzt. Die zunächst trübe Lösung klärt sich nach 10 bis 60 min Rühren bei 60°C. Dann wird der kationische Modifikator zugesetzt und weitere 10–30 min bei 60°C gerührt. Anschließend wird im Vakuum das Azeotrop Wasser/Methanol abdestilliert. Nach dieser allgemeinen Vorschrift wurden folgende Harzlösungen hergestellt (Tabelle 1).

Herstellung und Charakterisierung der Harzlösungen: Tabelle 1

	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7
Masse Melamin (g)	126,2	126,2	63,1	63,1	63,1	63,1	80,0
Masse Formalin	300	400	250	300	350	400	354,3
30 proz. (g)							
Masse Methanol (g)	288,4	384,5	240,3	288,4	336,4	384,5	342,9
Masse Triethanolamin (g)	8	8	8	8	8	8	8
Melamingehalt (Ma.-%)	36,5	36,5	32,8	19,4	16,5	19,3	23,7
Mol (CH ₂ OH) pro Mol Melamin	0,46	0,75	0,77	1,23	1,98	1,22	1,58

B. Herstellung der Mikro kapseln

Die Mikroverkapselung des als Beispielsverbindung verwendeten Parathion-Methyl (Thiophosphorsäure-0,0-dimethyl-0-p-nitrophenyl-ester) wurde nach folgender allgemeiner Verfahrensweise durchgeführt:

100 ml destilliertes Wasser werden mit einer bestimmten Säuremenge versetzt, mit der der Reaktions-pH-Wert eingestellt wird. Anstelle von destilliertem Wasser und Säure können auch Pufferlösungen mit einem bestimmten pH-Wert eingesetzt werden. Im auf Reaktionstemperatur erwärmten Wasser wird unter hoher Scherung der oder die wasserunlöslichen bzw. -schwerlöslichen insektiziden Phosphorsäureester emulgiert und anschließend das wasserlösliche, partiell veretherte kationisch modifizierte Melaminharz zugetropft. Nach einer Rührzeit von 10 bis 240 min unter hoher Scherung bei der Reaktionstemperatur wird die gebildete Mikro kapseldispersion langsam für einen Zeitraum von 30 min bis 20 Stunden zur Aushärtung der Kapselwand weitergerührt. Danach kann die Kapseldispersion anwendungstechnisch formuliert und verwendet werden. Typische Beispiele der Mikroverkapselung sind in Tabelle 2 angegeben. Dabei wird unter „schlechten“ Kapsel eigenschaften verstanden, daß die Kapseln nicht trockenfest sind, sondern beim Trocknen auf einer Unterlage zerfließen und den Wirkstoff freisetzen. „Gute“ Kapseln sind trockenfest.

Die Harze A 1 und A 2 sind wegen ihrer nicht vollständigen Wasserlöslichkeit und dem niedrigen Gehalt an unveretherten Methylolgruppen nicht zur Kapselbildung geeignet, das Harz A 3 ergibt zwar unter genau definierten Reaktionsbedingungen Mikro kapseln, sie sind aber nicht völlig trockenfest und zerfallen teilweise leicht.

Kapseln nach Beispiel 1, B 8 ergaben beim Aufsetzen von Kartoffelkäferlarven L_{4a} auf frisch besprühte Kartoffelpflanzen innerhalb von sechs Tagen eine Mortalität von über 80%;

mit Kapseln nach Beispiel 1, B 10 betrug die Mortalität unter gleichen Bedingungen 100%

Tabelle 2: Mikroverkapselung von Pestiziden am Beispiel insektizider Phosphorsäureester (bezogen auf 100 ml wäßriger Lösung), Wirkstoff: Parathion-Methyl, 79% Wirkstoffgehalt

Beispiel-Nr.	Harz	Phosphorsäure ester	Säure	pH-Wert	Reaktions-temp.	Rührzeit u. hoher Scherung	Nachhärtungszeit	Kapsel eigenschaften
B 1	4,0 g A 1	30,8 g	Ameisensäure	3,5	60 °C	15 min	60 min	keine Kapselbildung
B 2	3,72 g A 2	30,8 g	Ascorbinsäure	3,2	60 °C	30 min	360 min	schlecht
B 3	4,12 g A 3	30,8 g	Sebacinsäure	3,5	60 °C	30 min	360 min	schlecht
B 4	6,97 g A 4	30,8 g	Ameisensäure	3,3	60 °C	30 min	300 min	gut
B 5	8,2 g A 5	30,8 g	Phosphorsäure	3,6	65 °C	40 min	320 min	gut
B 6	8,1 g A 6	30,8 g	Ameisensäure	3,0	55 °C	45 min	240 min	gut
B 7	7,0 g A 7	30,8 g	Zitronensäure	3,2	60 °C	25 min	240 min	gut

Beispiel-Nr.	Harz	Phosphorsäure ester	Säure	pH-Wert	Reaktions-temp.	Rührzeit u. hoher Scherung	Nachhärtungszeit	Kapseleigenschaften
B 8	5,8 g A 6	15,4 g + 15,4 g Xylen	Ameisensäure	3,1	60 °C	60 min	240 min	gut
B 9	7,0 g A 7	7,7 g + 23,1 g Xylen	Zitratpuffer	2,7	60 °C	60 min	240 min	gut
B 10	5,8 g A 6	15,4 g + 15,4 g Dioctylphthalat	Ascorbinsäure	3,2	60 °C	50 min	300 min	gut

Tabelle 3: Ergebnis eines Langzeittests an L₃-Kartoffelkäferlarven im Vergleich mit unverkapseltem Wirkstoff (gleiche Wirkstoffkonzentration)

Variante	Bonitur Tag	Versuchsansatz nach Pflanzenbehandlung (Mortalität der Larven in %)				
		0.	1.	2.	4.	7. Tag
Parathion-methylkonzentrat K 50	1.	70	0	0	0	0
	2.	76,6	5	0	0	0
	4.	76,6	5	0	0	0
	6.	76,6	10	10	0	0
	10.	76,6	15	10	0	0
Kapseln nach Beispiel B 6	1.	63,3	25	0	15	0
	2.	86,6	55	5	15	0
	4.	93,3	75	25	30	0
	6.	93,3	75	45	30	0
	10.	93,3	80	50	40	10

Tabelle 4: Ergebnis biologischer Tests mit Raupen der Kohleule bzw. Larven des mexikanischen Bohnenkäfers Mikrokapseln nach Beispiel 2.2 (Mortalität in %)

a) Raupen der Kohleule

	Wirkungsgrad nach Tagen			
	6		13	
	Konzentration		Konzentration	
	0,01	0,1	0,01	0,1
Parathion-Methyl K 50	0	36	0	2
Kapseln nach Beispiel B 7	28	90	30	70

b) Larven des mexikanischen Bohnenkäfers

	Wirkungsgrad nach Tagen			
	6		13	
	Konzentration		Konzentration	
	0,01	0,1	0,01	0,1
Parathion-Methyl K 50	70	100	5	15
Kapseln nach Beispiel B 8	10	100	10	85

Trockenfeste Mikrokapseln werden gebildet, wenn der Methylolgehalt der partiell veretherten kationisch modifizierten Melaminharze über 0,75 bis 3,0 Mol Methylolgruppen pro Mol Melamin beträgt. Die in den Tabellen 3 und 4 angegebenen Testergebnisse belegen am Beispiel von Parathion-Methyl die Langzeitwirkung der erfindungsgemäß hergestellten Mikrokapseln gegenüber dem unverkapselten Produkt.

Beispiel 2

Es wird eine Mischung von 7,7g Parathion-Methyl, 7,7g Naled und 15,4g Xylen mit 5,8g Harz A6 entsprechend Beispiel 1 mikroverkapselt. Die Mortalität von L₃-Kartoffelkäferlarven, die einen Tag nach Besprühen auf Kartoffelkraut aufgesetzt wurden, beträgt nach 6 Tagen 95%.

Beispiel 3

100g einer 10%igen Lösung Camphechlor (Polychlor-Camphen) in Xylen werden mit 15g Parathion-Methyl homogen vermischt. 35g dieser Mischung werden mit 7,0g Harz A7 entsprechend Beispiel 1 mikroverkapselt. Die Mortalität von L₃-Kartoffelkäferlarven, die unmittelbar nach dem Besprühen aufgesetzt wurden, beträgt nach 5 Tagen 100%.