



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 01 N 25/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

620 570

②① Gesuchsnummer:	14415/76	⑦③ Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
②② Anmeldungsdatum:	16.11.1976		
③③ Priorität(en):	19.11.1975 DE 2551871	⑦② Erfinder:	Dr. Hildegard Schnöring, Wuppertal 1 (DE) Dr. Dietmar Bönisch, Köln 80 (DE)
②④ Patent erteilt:	15.12.1980		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1980	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung konzentrierter Suspensionen von Pestiziden.

⑤⑦ Auf einfache Weise erreicht man die Bildung konzentrierter, stabiler Suspensionen von Pestiziden, die in Wasser zu höchstens 1,5% löslich sind, indem man eine Schmelze aus pestizidem Wirkstoff und Zusatz eines Emulgators oder einer Säure, die einem anionischen Emulgator zugrundeliegt, unter intensivem Rühren und unter Vermeidung von Luftzufuhr in eine wässrige Phase eindosiert, die eine Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes der Schmelze hat und im Falle der Anwesenheit einer Emulgatorsäure in der Schmelze weiterhin die entsprechende Menge einer Base enthält, die mit der Säure den fertigen Emulgator ergibt. Die Schmelze kann zusätzlich Formulierungshilfsmittel und die wässrige Phase noch lösliche Pestizide oder/und Formulierungshilfsstoffe enthalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung konzentrierter wässriger Suspensionen, welche in Wasser nur wenig lösliche pestizide Wirkstoffe von kleiner durchschnittlicher Korngrösse und einem für stabile Suspensionen geeigneten Korngrössen-Spektrum enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) eine Schmelze aus einem in Wasser nur wenig löslichen Pestiziden Wirkstoff und einem Emulgator unter starkem Rühren und unter Vermeidung von Luftzufuhr in eine wässrige Phase einbringt, die eine Temperatur unterhalb des Festpunktes der Schmelze aufweist.
 - oder dass man
 - b) eine Schmelze aus einem in Wasser nur wenig löslichen pestiziden Wirkstoff und einer Säure, die einem anionischen Emulgator zugrunde liegt, unter starkem Rühren und unter Vermeidung von Luftzufuhr in eine wässrige Phase einbringt, die 0,5 bis 1,5 Äquivalente, bezogen auf die Säurekomponente des anionischen Emulgators, an Base enthält und eine Temperatur unterhalb des Festpunktes der Schmelze aufweist.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als pestiziden Wirkstoff einen in Wasser bei 25° C zu maximal 1,5 Gew. % löslichen pestiziden Wirkstoff einsetzt.
3. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als pestiziden Wirkstoff einen solchen Wirkstoff einsetzt, der einen Schmelzpunkt zwischen 40 und 300° C aufweist.
4. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als pestiziden Wirkstoff N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff einsetzt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurekomponente eines anionischen Emulgators eine Fettsäure mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.

6. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurekomponente eines anionischen Emulgators Ölsäure einsetzt.
7. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Säurekomponente eines anionischen Emulgators Stearinsäure einsetzt.
8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base, die der wässrigen Phase im Falle der Verfahrenvariante (b) zugefügt wird, Kaliumhydroxid einsetzt.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Emulgator in einer Menge von 0,2 bis 12 Gew. %, bezogen auf die fertige Suspension, einsetzt.
10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelze und/oder der wässrigen Phase Formulierungshilfsstoffe zusetzt.
11. Verfahren gemäss Ansprüchen 1 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass man der Schmelze und/oder der wässrigen Phase als Formulierungshilfsstoffe solche oberflächenaktiven Stoffe hinzufügt, welche bewirken, dass bei Wirkstoffen, die in mehreren Kristallmodifikationen vorliegen können, in der Suspension gezielt die gewünschte Kristallmodifikation entsteht.
12. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man der wässrigen Phase einen oder mehrere wasserlösliche pestizide Wirkstoffe zusetzt.
13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperatur der wässrigen Phase auf 20 bis 90° C hält.
14. Verwendung von gemäss Anspruch 1 hergestellten Suspensionen im Pflanzenschutz.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung konzentrierter wässriger Suspensionen von pestiziden Wirkstoffen.

Es ist bereits bekanntgeworden, dass man organische Feststoffe in Lösungsmitteln, in denen sie nur wenig löslich sind, mit Hilfe von bewegten runden Mahlkörpern auf Glas, Quarz, Keramik, Metall oder Kunststoff gegebenenfalls in Gegenwart von Dispergiermitteln fein verteilen kann [vgl. deutsche Patentschriften 619 662 und 915 408, britische Patentschrift 909 609, US-Patentschriften 2 212 641, 2 361 059 und 2 581 414, «Feinzerkleinern in der chemischen Industrie» von N. Rink und G. Giersiepen in «Aufbereitungstechnik» 12, (9), 562–572 (1971) und «Nassfeinstmahlung in Rührwerkskugelmühlen» von W. Litz in Chem. Techn. 26, (7), 412–416 (1971)]. So lassen sich Suspensionen von Pestiziden zum Beispiel dadurch herstellen, dass man einen kristallinen oder pastenartigen Wirkstoff in Gegenwart einer flüssigen Trägerphase fein zermahlt («Nassfeinstmahlung») und gegebenenfalls anschliessend durch Zugabe eines Verdünnungsmittels, in dem der Wirkstoff entweder praktisch gar nicht oder nur wenig löslich ist, auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Dieses Verfahren ist jedoch mit mehreren Nachteilen behaftet. Beispielsweise ist es sehr arbeits- und energieaufwendig, denn bei der Nassfeinzerkleinerung sind oft mehrere Mahlschritte erforderlich, um die für eine ausreichende Stabilität der wässrigen Suspensionen notwendige Kornfeinheit zu erzielen. Ferner unterliegen Nassmühlen wie Korundscheibenmühlen oder Perlmühlen, einem relativ hohen Materialverschleiss. Darüber hinaus muss bei der Nassfeinzerkleinerung durch geeignete Vorrichtungen dafür gesorgt werden, dass das zu mahlende feuchte Produkt keine Luftblasen aufnimmt, damit die Bildung eines stabilen Schaumes vermieden wird. Zu den bereits aufge-

zählten Nachteilen kommt hinzu, dass Wirkstoffe, die nach dem chemischen Herstellungsprozess als Schmelzware anfallen, häufig schlecht durchkristallisieren und sich deshalb nur unter grossen Schwierigkeiten mechanisch zerkleinern lassen, weil die dazu nötige Kristallhärte fehlt. Man behilft sich in solchen Fällen dadurch, dass man eine trockene Zerkleinerung unter Zusatz von Mahlhilfsmitteln vornimmt. Hierbei werden bei dem gemahlten Substrat aber häufig Eigenschaften erzeugt, die für die Herstellung von konzentrierten wässrigen Suspensionen nachteilig sind. Beispielsweise kann dann nicht eine speziell gewünschte hohe Konzentration an suspendiertem Feststoff in der herzustellenden Suspension erreicht werden.

Weiterhin ist es bekannt, Suspensionen pestizider Wirkstoffe herzustellen, indem man einen durch Luftstrahlung fein zerteilen festen Wirkstoff unter Zusatz von Dispergier- und Emulgiermitteln in einer flüssigen Phase dispergiert oder indem man eine luftgestrahlte Vormischung aus Wirkstoff und Formulierungs-Hilfsmitteln in einer flüssigen Phase dispergiert. Sieht man davon ab, dass auch bei diesem Verfahren eine arbeits- und energieaufwendige Zerkleinerung des Wirkstoffes erforderlich ist, so besteht der wesentliche Nachteil darin, dass es nicht möglich ist, die aktive Komponente ebenso fein und gleichmässig zu zerteilen wie bei der Nassfeinstmahlung. Dies hat zur Folge, dass die auf diese Weise hergestellten Suspensionen im allgemeinen weniger beständig sind als solche, die nach dem Verfahren der Nassfeinzerkleinerung zubereitet werden; denn je grösser die in einer Suspension enthaltenen Feststoffpartikel sind, desto schneller tritt eine Sedimentation ein und ausserdem begünstigen starke Unterschiede in der Partikelgrösse die sogenannte Ostwaldreifung, worunter ein Anwachsen der grossen Kristalle auf Kosten der kleinen zu verstehen ist. Von erheblichem Nachteil ist auch, dass es bei

jeder Trockenmahlung – vor allem jedoch bei der Luftstrahlmahlung – notwendig ist, den bei dem Mahlvorgang entstehenden Staub zu beseitigen, damit die Umweltbelastung und die Gefährdung des Bedienungspersonals durch Staub, insbesondere durch toxische Stoffe, auf ein Minimum herabgesetzt wird.

Es wurde nun gefunden, dass sich konzentrierte wässrige Suspensionen, welche in Wasser nur wenig lösliche pestizide Wirkstoffe von kleiner durchschnittlicher Korngrösse und einem für stabile Suspensionen geeigneten Korngrössen-Spektrum enthalten, herstellen lassen, indem man

a) eine Schmelze aus einem in Wasser nur wenig löslichen pestiziden Wirkstoff und einem Emulgator sowie gegebenenfalls Formulierungshilfsstoffen unter starkem Rühren und unter Vermeidung von Luftzufuhr in eine wässrige Phase einbringt, die gegebenenfalls einen oder mehrere wasserlösliche pestizide Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Formulierungshilfsstoffe enthält und eine Temperatur unterhalb des Festpunktes der Schmelze aufweist, oder indem man

b) eine Schmelze aus einem in Wasser nur wenig löslichen pestiziden Wirkstoff und einer Säure, die einem anionischen Emulgator zugrunde liegt, sowie gegebenenfalls Formulierungshilfsstoffen unter starkem Rühren und unter Vermeidung von Luftzufuhr in eine wässrige Phase einbringt, die 0,5 bis 1,5 Äquivalente – bezogen auf die Säurekomponente des anionischen Emulgators – an Base sowie gegebenenfalls einen oder mehrere wasserlösliche pestizide Wirkstoffe und gegebenenfalls Formulierungshilfsstoffe enthält und eine Temperatur unterhalb des Festpunktes der Schmelze aufweist.

Es ist als äusserst überraschend zu bezeichnen, dass sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren stabile wässrige konzentrierte Suspensionen, welche in Wasser nur wenig lösliche pestizide Wirkstoffe von kleiner Korngrösse und einem für stabile wässrige Suspensionen geeigneten Korngrössen-Spektrum enthalten, herstellen lassen, denn auf Grund des bekannten Standes der Technik war zu erwarten, dass die in der Suspension vorhandenen Kristalle, auch bedingt durch Ostwald-Reifung, bei Raumtemperatur allmählich wachsen würden bzw. dass sich grössere Agglomerate oder auch Schmelzkuchen ausbilden würden, was letztlich eine Trennung der festen von der flüssigen Phase zur Folge hätte.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So ist es mit einem relativ geringen Aufwand an Apparaturen und Energie auch in grösserem Massstab einfach durchführbar. Ferner umfasst das erfindungsgemässe Verfahren im Gegensatz zu den herkömmlichen Methoden keinerlei Mahlvorgänge, eine Umweltbelastung durch Staubbildung bzw. eine Gefährdung des Bedienungspersonals durch Staub oder Sprühnebel ist daher nicht gegeben. Ausserdem kann das zur Reinigung der benötigten Apparaturen verwendete Wasser gesammelt und in nachfolgenden Ansätzen als Bestandteil der wässrigen Phase verarbeitet werden, sofern kein Produktwechsel vorgenommen wird. Somit fallen bei dem erfindungsgemässen Verfahren keine verschmutzten oder toxischen Abwässer an. Weiterhin ermöglicht das erfindungsgemässe Verfahren die Herstellung konzentrierter wässriger Suspensionen, die trotz eines hohen Feststoffgehaltes fließfähig sind und eine gute Kältestabilität aufweisen. Zusätzliche Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens bestehen darin, dass man bei der Zubereitung der Suspensionen schaumfrei arbeiten kann und dass die Grösse der Partikel in der Suspension durch Art und Menge des Emulgators bzw. im Falle der Verfahrensvariante (b) durch Art und Menge der Säurekomponente des anionischen Emulgators und der Base sowie durch das stöchiometrische Verhältnis von Säurekomponente des anionischen Emulgators zu Base bis zu einem gewissen Grade

steuerbar ist. Schliesslich lässt sich das erfindungsgemässe Verfahren bei Mitverwendung geeigneter oberflächenaktiver Stoffe (Formulierungshilfsstoffe) so lenken, dass in den Fällen, in denen der zu suspendierende pestizide Wirkstoff in mehreren Kristallmodifikationen vorliegen kann, in der herzustellenden Suspension gezielt die speziell gewünschte Kristallmodifikation entsteht.

Unter pestiziden Wirkstoffen sind im vorliegenden Fall üblicherweise im Pflanzenschutz verwendbare Wirkstoffe zu verstehen. Hierzu gehören zum Beispiel Insektizide, Nematizide, Akarizide, Rodentizide, Fungizide, Herbizide und Pflanzen-Wachstumsregulatoren.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich konzentrierte wässrige Suspensionen insbesondere von solchen pestiziden Wirkstoffen herstellen, die einen Schmelzpunkt zwischen 40 und 300° C, vorzugsweise zwischen 60 und 280° C besitzen und in Wasser bei 25° C zu maximal 1,5 Gew. % löslich sind. Als Beispiele für derartige Wirkstoffe seien im einzelnen genannt:

- 20 N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff
- 3-Methylthio-4-amino-6-tert.-butyl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Methylthio-4-isobutylidenamino-6-tert.-butyl-1,2,4-triazin-5-on
- 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
- 25 N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff
- 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-methyl-carbamat
- 3,5-Dimethyl-4-methylthiophenyl-N-methyl-carbamat
- O,O-Diäthyl-O-(3-chlor-4-methyl-7-cumarinyl)-thiophosphat
- 30 γ-Hexachlorcyclohexan
- 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5A,6,9,9A-hexahydro-6,9-methan-2,4,3-benzo-dioxathiepin-3-oxid
- 1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-4,7-endo-methylen-3A,4,7,7A-tetrahydroinden
- 35 N-Trichlormethylmercapto-4-cyclohexan-1,2-dicarboximid
- N-Trichlormethylthiophthalimid
- 2-(2-Furyl)-benzimidazol
- 5-Amino-1-bis-(dimethylamido)-phosphoryl-3-phenyl-1,2,4-triazol
- 40 6-Methyl-2,3-chinoxalin-dithiol-cyclocarbonat
- 4-Hydroxy-3-(1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl)-cumin

Als Emulgatoren, die bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Variante (a) der Wirkstoffschmelze zugesetzt werden können, kommen alle üblichen Emulgatoren in Frage, die in der Schmelze beständig sind. Hierzu gehören vorzugsweise nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäureester, Polyoxyäthylen-Fettalkoholäther, z. B. Alkylaryl-polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfonate, ausserdem Fettsäuresalze, polymere Carbonsäuren, polymere Sulfonsäuren, Polyalkohole, natürliche oder synthetische anorganische oberflächenaktive Stoffe, wie z. B. Polysilikate, Attapulgit und Montmorillonit, ferner kationische Emulgatoren wie Ammoniumsalze und Fettamine.

Die einzusetzenden Mengen an Emulgator können bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Variante a) innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen verwendet man 0,2 bis 12 Gew. %, vorzugsweise 2 bis 6 Gew. % an Emulgator, bezogen auf die fertige Suspension.

Als Säurekomponenten anionischer Emulgatoren, die bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Variante b) der Wirkstoffschmelze zugesetzt werden können, kommen alle diejenigen Säuren in Betracht, die anionischen Emulgatoren zugrunde liegen und in der Schmelze beständig sind. Hierzu gehören vorzugsweise Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen, ferner bestimmte aromatische Carbonsäuren und

Sulfonsäuren sowie spezielle alicyclische Carbonsäuren. Als Beispiele für derartige Säurekomponenten seien im einzelnen genannt:

Laurinsäure
Stearinsäure
Ölsäure
Benzoessäure
Abietinsäure
Kokosfettsäure
Harzsäuren
4-(n-Dodecyl-benzolsulfonsäure

Als Basen, die bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Variante b) der wässrigen Phase zugefügt werden können, kommen alle üblichen Säurebindemittel in Betracht, sofern sie ausreichend stark basisch reagieren und die Wirksamkeit des entstehenden Emulgators nicht stören. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalihydroxide, wie z. B. Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, weiterhin Aluminiumhydroxid, ferner Amine, wie z. B. Triäthanolamin oder z. B. auch basisches Stearyltaurat.

Die einzusetzenden Mengen an Säurekomponenten anionischer Emulgatoren und an Basen können bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Variante b) innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen verwendet man Säurekomponente und Base in solchen Mengen, dass die Konzentration an Säure und Base zwischen 0,2 und 12 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 2 und 6 Gew.%, bezogen auf die resultierende Suspension, liegt.

Das stöchiometrische Verhältnis von Säurekomponente eines anionischen Emulgators zu Base kann bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach Variante b) ebenfalls innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen werden auf 1 Äquivalent an Säurekomponente eines anionischen Emulgators 0,5 bis 1,5 Äquivalente an Base eingesetzt, vorzugsweise liegt das Äquivalenzverhältnis von Säurekomponente zu Base zwischen 1:0,8 und 1:1,2.

Verwendet man bei der Durchführung der erfindungsgemässen Verfahrens ionische Emulgatoren, so muss dafür gesorgt werden, dass der pH-Wert der wässrigen Phase in einem Bereich gehalten wird, in welchem diese Emulgatoren wirksam sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird sowohl im Falle der Variante a) als auch im Falle der Variante b) vorzugsweise unter Mitverwendung von Formulierungshilfsstoffen durchgeführt. Letztere können der Schmelze und/oder der wässrigen Phase zugefügt werden. Zu den Formulierungshilfsstoffen gehören: feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Stoffe mit Emulgier- und/oder Dispergierwirkung, organische Lösungsmittel, Entschäumer, Verdickungsmittel und Gefrierschutzmittel. Als feste Trägerstoffe kommen z. B. in Frage: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit, und Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als oberflächenaktive Stoffe mit Emulgier- und/oder Dispergierwirkung: Polyoxyäthylen-Fettsäure-ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-äther, z. B. Alkylaryl-polyglykoläther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate und Ligninsulfonate; als organische Lösungsmittel: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole und Chloräthylene, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykole sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid; als Entschäumer: Fettsäure-sulfonamid und Siliconentschäumer auf Basis von Siliconöl und hochdisperser Kieselsäure; als

Verdickungsmittel: Carboxymethylcellulose, Stärke, Polyacrylate, Alginsäure, hochpolymere Polyvinylalkohole oder Polyvinylacetate; als Gefrierschutzmittel: Äthylenglykol, Glycerin und Harnstoff.

- 5 In den erfindungsgemäss herstellbaren Suspensionen können feste Trägerstoffe in Konzentrationen bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die fertige Suspension), vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, enthalten sein; oberflächenaktive Stoffe in Konzentrationen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 7 Gew.-%;
10 organische Lösungsmittel in Konzentrationen bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%; Entschäumer in Konzentrationen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%; Verdickungsmittel in Konzentrationen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%; und Gefrierschutzmittel
15 können in Konzentrationen bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, enthalten sein.

Im Bedarfsfall können den erfindungsgemäss herstellbaren Suspensionen auch Färbemittel und/oder Konservierungsmittel zugesetzt werden.

- 20 Als wasserlösliche pestizide Wirkstoffe, die bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sowohl im Falle der Variante a) als auch der Variante b) in der wässrigen Phase enthalten sein können, kommen vorzugsweise Salze von Phenoxycarbonsäuren in Frage. Beispielhaft genannt seien:
25 Kaliumsalz oder α -(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, Monomethyl-ammoniumsalz der α -(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, Natriumsalz der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Natriumsalz der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure.

Die Konzentration an wasserlöslichen pestiziden Wirkstoffen kann in den erfindungsgemäss herstellbaren Suspensionen innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Sie kann in der fertigen Suspension bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, betragen.

In den erfindungsgemäss herstellbaren Suspensionen kann der Gehalt an suspendiertem Feststoff innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Er kann bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die fertige Suspension, betragen.

Bei der Herstellung von wässrigen Suspensionen pestizider Wirkstoffe nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann sowohl beim Arbeiten nach der Variante a) als auch beim Arbeiten nach der Variante b) die Grösse der suspendierten Partikel mit Hilfe der Rührgeschwindigkeit innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Je grösser die Rührgeschwindigkeit ist bzw. je stärker die Schwerkraft ist, die bei der Verteilung der Schmelze in der wässrigen Phase wirken, desto kleiner wird die Teilchengrösse in der resultierenden Suspension. Die Rührgeschwindigkeiten werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren so gewählt, dass die durchschnittliche Grösse der suspendierten Partikel im allgemeinen zwischen 1 und 100 μ , vorzugsweise zwischen 1 und 50 μ liegt.

Arbeitet man bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach der Variante b), so ist die durchschnittliche Grösse der suspendierten Partikel nicht nur durch die Rührgeschwindigkeit steuerbar, sondern lässt sich zu einem gewissen Grade auch durch Art und Menge der Säurekomponente des anionischen Emulgators und der Base sowie durch das stöchiometrische Verhältnis von Säurekomponente zu Base variieren. Die durchschnittliche Teilchengrösse wird dann am kleinsten, wenn man auf 1 Äquivalent an Säurekomponente eines anionischen Emulgators 0,5 bis 1,0 Äquivalente an Base einsetzt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren kann auch die Korngrössenverteilung innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegt die Korngrössenverteilung so, dass 50 Gew.-% der suspendierten Partikel kleiner als 10 μ und 80 Gew.-% kleiner als 50 μ sind; vorzugsweise liegt die Korngrössenverteilung so, dass 50 Gew.-% der suspendier-

ten Partikel kleiner als $5\ \mu$ und 80 Gew.% kleiner als $40\ \mu$ sind.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann sowohl beim Arbeiten nach der Variante a) als auch beim Arbeiten nach der Variante b) die Temperatur der wässrigen Phase innerhalb eines grösseren Bereiches variiert werden. Die Temperatur der wässrigen Phase liegt im allgemeinen zwischen 20 und 90°C , vorzugsweise zwischen 30 und 45°C . In jedem Fall liegt die Temperatur der wässrigen Phase um mindestens 20°C unterhalb des Festpunktes der zu suspendierenden Schmelze.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen sowohl im Falle der Variante a) als auch im Falle der Variante b) unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter höheren Drücken zu arbeiten. Führt man das erfindungsgemässe Verfahren unter höheren Drücken durch, so kann auch die Temperatur der wässrigen Phase auf über 90°C gesteigert werden, sofern die in der herzustellenden Suspension enthaltenen Stoffe unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen beständig sind. Bei einem Druck von 9 Atmosphären kann die Wassertemperatur beispielsweise bis zu 180°C betragen.

Wie bereits erwähnt, lässt sich das erfindungsgemässe Verfahren bei Mitverwendung geeigneter oberflächenaktiver Stoffe (Formulierungshilfsstoffe) so lenken, dass in den Fällen, in denen der zu suspendierende pestizide Wirkstoff in mehreren Kristallmodifikationen vorliegen kann, in der herzustellenden Suspension gezielt die speziell gewünschte Kristallmodifikation entsteht. Welche oberflächenaktiven Stoffe hierzu jeweils geeignet sind, muss allerdings von Fall zu Fall empirisch ermittelt werden.

Die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt sowohl im Falle der Variante a) als auch im Falle der Variante b) im allgemeinen so, dass man die zu suspendierende Schmelze unter Vermeidung von Luftzufuhr und unter starkem Rühren langsam in die auf möglichst gleichmässiger Temperatur gehaltene wässrige Phase einbringt und die dabei entstehende grobdisperse Mischung nach vorheriger schneller Überführung in ein anderes Gefäss mit Hilfe einer starken Scherkräfte erzeugenden Rührvorrichtung feindispersiert (homogenisiert). Bei Bedarf kann eine Homogenisierung der erhaltenen Suspension gegebenenfalls nach vorherigem Zusatz von Formulierungshilfsstoffen unter Benutzung üblicher Homogenisiergeräte angeschlossen werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist es auch möglich, ohne vorherige Grobdispersierung direkt eine Feindispersierung der Schmelze in der wässrigen Phase vorzunehmen. Hierbei geht man so vor, dass man die wässrige Phase mit Hilfe einer starken Scherkräfte erzeugenden Rührvorrichtung intensiv rührt und dann die zu suspendierende Schmelze unter Vermeidung von Luftzufuhr so in die auf möglichst gleichmässiger Temperatur gehaltene wässrige Phase einbringt, dass sie unmittelbar in die Rührzone gelangt. Auch hier kann die entstehende Suspension gegebenenfalls nach vorherigem Versetzen mit Formulierungshilfsstoffen einer anschliessenden Homogenisierung mit Hilfe eines üblichen Homogenisiergerätes unterworfen werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann wahlweise entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Suspensionen sind stabil. Sie sind in der Regel flüssig, können aber je nach Wirkstoff bzw. Wirkstoffkonzentration auch thixotropen oder pastösen Charakter besitzen. Die fliessfähigen Suspensionen können als solche oder nach vorheriger Zugabe von Verdünnungsmitteln sowie gegebenenfalls Formulierungshilfsstoffen nach üblichen Methoden im Pflanzenschutz eingesetzt werden. Die nichtfliessfähigen Suspensionen können nach Zugabe von Verdünnungsmitteln sowie gegebenenfalls

Formulierungshilfsstoffen nach den im Pflanzenschutz üblichen Methoden verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäss herstellbaren Suspensionen, insbesondere die nichtfliessfähigen Suspensionen, durch Entzug der flüchtigen Anteile in Pulver oder Granulate zu überführen. Letztere können dann nach den im Pflanzenschutz gängigen Methoden ausgebracht werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

Diskontinuierliche Herstellung einer Suspension, die als pestizide Komponente N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff enthält. Die Herstellung der Suspension erfolgt im vorliegenden Fall in einer Apparatur, deren Fließschema in Fig. 1 veranschaulicht ist.

In einem dampfbeheizten Kessel 1 (vgl. Fig. 1) wird ein Gemisch aus 2000 g N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff, 100 g Ölsäure und 20 g Siliconentschäumer* durch Erwärmen auf 130°C geschmolzen. Man gibt diese Schmelze innerhalb von 10 Minuten unter Vermeidung von Luftzufuhr und unter Rühren in ein Gemisch aus 2800 g Wasser, $19,9\text{ g}$ Kaliumhydroxid, $26,5\text{ g}$ Emulgator APM**, $33,2\text{ g}$ Harnstoff, $40,7\text{ g}$ Paraffinöl***, $26,6\text{ g}$ Xylol, $19,9\text{ g}$ Wanin S***, und $161,7\text{ g}$ Baykanol SL****, das sich in einem wassergekühlten Mischkessel 2 (vgl. Fig. 1) befindet. Die Temperatur der wässrigen Phase, die anfangs 20°C beträgt, steigt bei der Zugabe der Schmelze bis auf 35°C an. Der pH-Wert der wässrigen Phase ändert sich im Verlauf des Einrührens der Schmelze von $13,5$ bis auf $8,5$. Die in dem Mischkessel 2 entstehende grobdisperse Suspension wird bereits während der Zugabe der Schmelze kontinuierlich in den Reaktor 3 (vgl. Fig. 1) überführt, dort mit Hilfe einer starken Scherkräfte erzeugenden Rührvorrichtung fein dispersiert (homogenisiert) und anschliessend in den Mischkessel 2 zurückgeleitet. 15 Minuten nach vollständiger Zugabe der Schmelze zur wässrigen Phase wird die Homogenisierung beendet. Man erhält auf diese Weise eine stabile, leicht thixotrope Suspension mit einem Feststoffgehalt von $55\text{ Gew.}\%$. Die Korngrössen der suspendierten Partikel liegen zwischen $1\ \mu$ und $100\ \mu$. Die Korngrössenverteilung ist so, dass 50% der suspendierten Partikel kleiner als $5\ \mu$, 80% kleiner als $40\ \mu$ sind.

*Siliconentschäumer = Entschäumer auf Basis von Siliconöl und hochdisperser Kieselsäure.

**Emulgator APM = Emulgator auf Basis von Alkylarylsulfonsäure-monoäthanolamin-Salz und Arylalkylpolyglykoläther.

***Wanin S = Dispergiermittel auf Basis von Ligninsulfonat.

****Baykanol SL = Dispergiermittel auf Basis von Diphenyläthersulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat als Alkalisalz.

Beispiel 2

In gleicher Weise wie es im Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine auf 130°C erhitze Schmelze aus 1500 g N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff und 75 g Stearinsäure in eine wässrige Phase aus 1300 g Wasser, $14,7\text{ g}$ Kaliumhydroxid und 20 g Siliconentschäumer (vgl. Fussnoten im Beispiel 1) gegeben und feindispersiert. Man erhält eine stabile Suspension mit einem Feststoffgehalt von $52\text{ Gew.}\%$.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie es im Beispiel 1 beschrieben ist, wird eine auf 130°C erhitze Schmelze aus 2000 g N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff, 100 g Ölsäure, 20 g Dresinate 731* und 20 g Siliconentschäumer** in eine wässrige Phase aus 1800 g Wasser, $19,9\text{ g}$ Kaliumhydroxid, $161,7\text{ g}$ Baykanol SL**, $26,5\text{ g}$ Emulgator APM**, $33,2\text{ g}$ Harnstoff, $40,7\text{ g}$ Paraffinöl, $26,6\text{ g}$ Xylol und $19,9\text{ g}$ Wanin S*** gegeben und

feindispersiert. Man erhält eine stabile Suspension mit einem Feststoffgehalt von 55 Gew. % und einer Korngrößenverteilung von 1 bis 100 μ .

*Dresinate 731 = Emulgator auf Basis von Alkalisalzen von Harzsäuren.

**vgl. Fussnoten im Beispiel 1.

Beispiel 4

Kontinuierliche Herstellung einer Suspension, die als Pestizid Komponente N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff enthält. Die Herstellung der Suspension erfolgt im vorliegenden Fall in einer Apparatur, deren Fließschema in Fig. 2 veranschaulicht ist. Die in dem Beispiel angegebenen Hinweis-Ziffern beziehen sich jeweils auf Fig. 2.

In einem wassergekühlten Kreislaufrüssel 4 werden 20 Liter eines Gemisches aus 42,18 Gewichtsteilen Wasser, 0,47 Gewichtsteilen Kaliumhydroxid, 3,8 Gewichtsteilen Baykanol SL*, 0,63 Gewichtsteilen Emulgator APM*, 0,78 Gewichtsteilen Harnstoff, 0,96 Gewichtsteilen Paraffinöl, 0,63 Gewichtsteilen Xylol, 0,46 Gewichtsteilen Wanin S* und 0,9 Gewichtsteilen Siliconentschäumer* vorgelegt. Dieses Gemisch wird mit Hilfe einer Monopumpe 5 über einen Dispergierkessel 6 rezirkuliert. Der Dispergierkessel 6 ist über ein Zugaberohr 7 mit einer Kreiselhomogenisiermaschine 8 verbunden. Das durch die Kreiselhomogenisiermaschine 8 durchfließende Gemisch wird in den Dispergierkessel 6 zurückgeleitet. Mit Hilfe der Monopumpe 5 wird die in den Dispergierkessel 6 eintretende Menge an Gemisch so geregelt, dass der Flüssigkeitsspiegel etwa 1 cm über dem Zugaberohr 7 liegt, was zur Folge hat, dass sich an der Öffnung des Zugaberohres 7 eine leichte Trombe bildet. Die wässrige Phase besitzt bei Betriebsbeginn eine Temperatur von 20°C und einen pH-Wert von 13,5.

In die Trombe, die sich an der Öffnung des Zugaberohres 7 durch die Saugwirkung der Kreiselhomogenisiermaschine 8 bildet, werden pro Stunde 10,5 kg einer 130°C heißen Schmelze aus 46,87 Gewichtsteilen N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff und 2,36 Gewichtsteilen Ölsäure eingeleitet. Die Herstellung der Schmelze geschieht in einer Schmelzschnecke 9, die durch eine Dosierschnecke 10 pro Stunde mit 10 kg pulverförmigem N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff und gleichzeitig über eine Kolbendosierpumpe 11 pro Stunde mit 0,5 kg Ölsäure, die in einem Vorratskessel 12 enthalten ist, beschickt wird. Die Schmelze wird so lange zugegeben, bis die in dem Dispergierkessel 6 enthaltene Mischung einen pH-Wert von 8,5 aufweist und die Temperatur der Mischung etwa 35°C beträgt. Jetzt wird ausserdem kontinuierlich aus einem Vorratsbehälter 13 über eine Kolbendosierpumpe 14 wässrige Phase der oben angegebenen Zusammensetzung in den Dispergierkessel 6 eingeleitet, und zwar in einer solchen Menge, dass der pH-Wert im Dispergierkessel 6 nahezu konstant bei 8,5 liegt. Die Zugabemenge an wässriger Phase wird daher mit Hilfe eines Reglers 15 über den pH-Wert der Mischung im Dispergierkessel 6 gesteuert.

Den Kreislaufrüssel 4 verlassen stündlich etwa 20 kg einer stabilen Suspension mit einem Feststoffgehalt von 55 Gew. %. Die Korngrößen der suspendierten Partikel liegen zwischen 1 und 100 μ .

Nach 10stündigem Betrieb wird die Anlage abgestellt. Die in einem Vorratsgefäß 16 aufgefangene Suspension wird anschliessend durch ein Homogenisiergerät gegeben. Die Korngrößen der suspendierten Partikel liegen danach zwischen 1 und 50 μ .

*vgl. Fussnoten im Beispiel 1.

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 170 g Wasser, 22 g Dispergiermittel*, 44 g Äthandiol und 26 g einer Emulsion** wird bei 20°C mit Hilfe einer starken Scherkräfte erzeugenden Rührvorrichtung intensiv gerührt. In diese intensiv gerührte wässrige Phase wird innerhalb von 4 Minuten eine auf 165°C erhitzte Schmelze aus 100 g 6-tert.-Butyl-4-iso-butylidenamino-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on und 5 g n-Dodecylpolyglykoläther mit durchschnittlich 7 Äthylenoxid-Gruppen pro Molekül gegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 38°C ansteigt. Anschliessend wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entsteht eine stabile Suspension, welche Feststoffpartikel mit Korngrößen zwischen 3 und 15 μ und einzelne bis zu 100 μ grosse Agglomerate enthält.

* Dispergiermittel = sulfonsaures Natriumsalz eines Cyclohexanon-Formaldehyd-Natriumhydrogensulfit-Kondensates

** Emulsion = Gemisch aus
67,8 Gew. % Wasser
13,5 Gew. % eines hochsiedenden naphthenischen Öles
3,5 Gew. % Xylol
8,5 Gew. % Harnstoff
6,8 Gew. % eines Emulgators auf Basis von Alkylaryl-polyglykoläther und Alkylaryl-sulfonsaurem Monoäthanolaminsalz

Beispiel 6

Diskontinuierliche Herstellung einer Suspension, die als Pestizid Komponente N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff und 3-Amino-1,2,4-triazol enthält. Die Herstellung der Suspension erfolgt im vorliegenden Fall in einer Apparatur, deren Fließschema in Fig. 1 veranschaulicht ist.

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Methode wird eine auf 160°C erhitzte Schmelze aus 920 g N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff und 240 g Emulgator* innerhalb von 10 Minuten unter Vermeidung von Luftzufuhr und unter Rühren in eine wässrige Phase aus 2032 g Wasser, 480 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 120 g Harnstoff, 80 g «Polydiol 400»**, 8 g Erkantol BXG***, 20 g feindisperser Kieselsäure und 7 g Siliconentschäumer**** gegeben. Während der Zugabe der Schmelze wird das Reaktionsgemisch so gekühlt, dass die Temperatur 35°C nicht übersteigt. Die entstandene grobdisperse Suspension wird anschliessend feindispersiert. – Man erhält eine stabile Suspension mit Feststoffpartikeln der Korngrößen 5 bis 20 μ m und sehr wenigen bis zu 30 μ m grossen Agglomeraten.

*Emulgator = Emulgator auf Basis von Alkylaryl-polyglykoläther.

**Polydiol 400 = Polyglykoläther mit durchschnittlichem Molekulargewicht 400.

***Erkantol BXG = Netzmittel auf Basis von Alkylarylsulfonat.

****Siliconentschäumer = Entschäumer auf Basis von Siliconöl und hochdisperser Kieselsäure.

Beispiel 7

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Methode wird eine auf 160°C erhitzte Schmelze aus 920 g N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff, 240 g Emulgator* und 50 g Ölsäure innerhalb von 10 Minuten unter Vermeidung von Luftzufuhr und unter Rühren in eine wässrige Phase aus 2032 g Wasser, 480 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 120 g Harnstoff, 80 g «Polydiol 400»*, 8 g Erkantol BXG*, 20 g feindisperser Kieselsäure, 7 g Siliconentschäumer* und 10 g Kaliumhydroxid gegeben. Während der Zugabe der Schmelze wird das Reaktionsgemisch so gekühlt, dass die Temperatur 35°C nicht

übersteigt. Die entstandene grobdisperse Suspension wird anschliessend feindispersiert. – Es resultiert eine Suspension mit Feststoffpartikeln einer durchschnittlichen Korngrösse von 3 μm sowie mit wenigen bis zu 15 μm grossen Partikeln.

*vgl. Fussnoten im Beispiel 6.

Beispiel 8

Diskontinuierliche Herstellung einer Suspension, die als organischen Feststoff die pestizide Komponente 3,5-Dimethyl-4-methyl-mercaptophenyl-N-methylcarbamate enthält. Die Herstellung der Suspension erfolgt in einer Apparatur, deren Fließschema in Fig. 1 veranschaulicht ist.

Nach der im Beispiel 1 angegebenen Methode wird eine auf 120°C erhitzte Schmelze aus 1000 g 3,5-Dimethyl-4-methylmercaptophenyl-N-methylcarbamate und 125 g n-Dodecyl-

benzolsulfonsäure innerhalb von 7 Minuten unter Vermeidung von Luftzufuhr und unter Rühren in eine wässrige Phase aus 1500 g Wasser, 680 g einer wässrigen Phosphatpuffer-Lösung vom pH-Wert 6, 500 g «Polydiol 400»*, 2,5 g «Biopolymer XB 23»**, 20,3 g Kaliumhydroxid und 150 g Emulgator*** gegeben. Während der Zugabe der Schmelze wird das Reaktionsgemisch so gekühlt, dass die Temperatur 35°C nicht übersteigt. Die entstandene grobdisperse Suspension wird anschliessend feindispersiert. Es resultiert eine Suspension, in welcher die Feststoffpartikel Korngrössen zwischen 3 und 150 μm aufweisen.

*vgl. Fussnoten im Beispiel 6.

**Biopolymer XB 23 = Anionisches Heteropolysaccharid aus Xanthangummi, Molekulargewicht: mehrere Millionen.

***Emulgator = Emulgator auf Basis von Alkylarylpolyglykoläther.

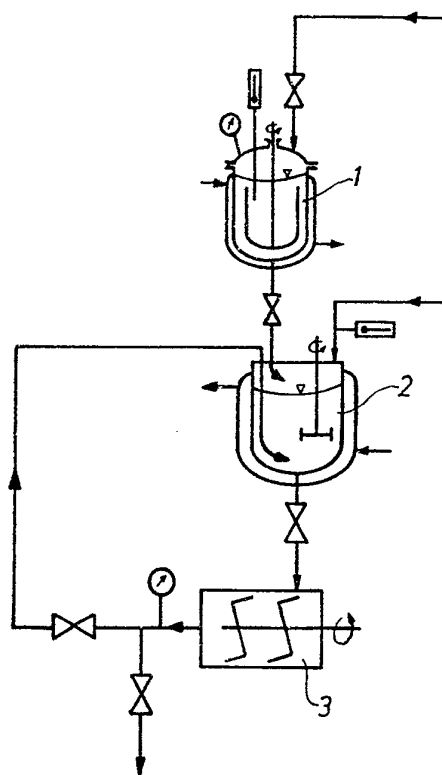


FIG. 1

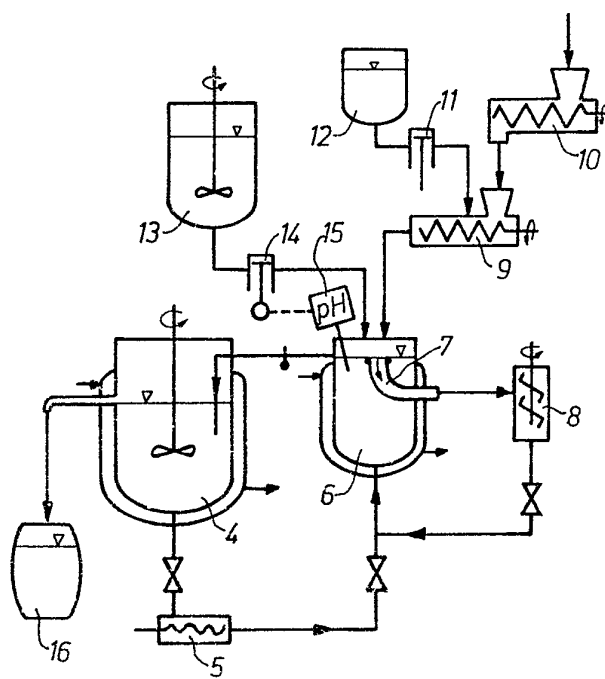


FIG. 2