



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: B 01 J 13/02
A 01 N 25/28

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

642 567

<p>⑳ Gesuchsnummer: 1059/79</p>	<p>⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p>
<p>㉒ Anmeldungsdatum: 02.02.1979</p>	
<p>③① Priorität(en): 07.02.1978 DE 2805106</p>	<p>⑦② Erfinder: Dr. Heinz Frensch, Frankfurt a.M. 71 (DE) Dr. Rudolf Heinrich, Kelkheim/Taunus (DE) Dr. Konrad Albrecht, Kelkheim/Taunus (DE)</p>
<p>㉔ Patent erteilt: 30.04.1984</p>	
<p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1984</p>	<p>⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>

⑤④ **Mikrokapseln mit flüssigem, wasserunlöslichem Füllgut und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Die Mikrokapseln enthalten flüssiges, wasserunlösliches Füllgut. Die Kapselhüllen liegen auf Basis von wasserlöslichem Polyvinylalkohol vor.

Die Mikrokapseln werden hergestellt, indem man flüssiges, wasserunlösliches Füllgut umhüllt. Die flüssige, wasserunlösliche Phase dispergiert man dazu in einer wässrigen Polyvinylalkohol enthaltenden Lösung und führt die Dispersion anschliessend durch Wasserentzug in ein pulverförmiges Kapselprodukt über.

Mikrokapseln, die als Füllgut einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe enthalten, werden als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssiges, wasserunlösliches Füllgut enthaltende Mikrokapseln, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhüllen auf Basis von wasserlöslichem Polyvinylalkohol vorliegen.

2. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhüllen einen Polyvinylalkohol mit Acetatgruppen und einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol.-% und einer Viskosität von 2 bis 18 mPa s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C) enthalten.

3. Mikrokapseln nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhüllen Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 83 bis 88 Mol.-% und einer Viskosität von 3 bis 5 mPa s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C) enthalten.

4. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kapselhüllen, bezogen auf Polyvinylalkohol, zusätzlich 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Polyäthylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan enthalten.

5. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Kapseldurchmesser 1 bis 20 µm beträgt.

6. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als flüssiges Füllgut wasserunlösliche Substanzen, Substanzgemische oder Substanzlösungen enthalten.

7. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Füllgut in den Mikrokapseln 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% beträgt.

8. Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Füllgut einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten.

9. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln nach Anspruch 1 durch Umhüllung von flüssigem, wasserunlöslichem Füllgut, dadurch gekennzeichnet, dass man die flüssige, wasserunlösliche Phase in einer wässrigen Polyvinylalkohol enthaltenden Lösung dispergiert und die Dispersion anschließend durch Wasserentzug in ein pulverförmiges Kapselprodukt überführt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, zur Herstellung von Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 2 bis 8.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polyvinylalkohollösung 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines durch Teilverseifung von Polyvinylacetat erhältlichen Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol.-% und einer Viskosität von 2 bis 18 mPa s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C) enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der aus Polyvinylacetat erhältliche Polyvinylalkohol einen Hydrolysegrad von 83 bis 88 Mol.-% und eine Viskosität von 3 bis 5 mPa s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C) besitzt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Polyvinylalkohollösung zusätzlich, bezogen auf Polyvinylalkohol, 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, Polyäthylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan enthält.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlösliche Phase und/oder die wässrige Polyvinylalkohollösung zusätzlich Netzmittel, Dispergiermittel und/oder Emulgiermittel enthalten.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlösliche Phase einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Lösungsmittel enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in der Dispersion der Anteil der wasserunlöslichen Phase 20 bis 80 Vol.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Vol.-%, beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dispergierung bei Temperaturen von 10 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 60 °C, durchführt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Siedetemperatur der wasserunlöslichen Phase über der des Wassers liegt und der Wasserentzug durch Sprühtrocknung erfolgt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Sprühtrocknung bei Lufteintrittstemperaturen von 120 bis 150 °C, gegebenenfalls unter Zusatz von hochdisperser Kieselsäure, erfolgt.

20. Verwendung von Mikrokapseln nach Anspruch 1 als Schädlingsbekämpfungsmittel.

21. Verwendung nach Anspruch 20 von Mikrokapseln nach Anspruch 8 als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Gegenstand der Erfindung sind flüssiges, wasserunlösliches Füllgut enthaltende Mikrokapseln mit Kapselhüllen auf Basis von wasserlöslichem Polyvinylalkohol und Verfahren zu deren Herstellung.

Die Technik der Mikroverkapselung gewann in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung, da es diese Methode ermöglicht, Stoffe unterschiedlicher Aggregatzustände in eine nichtreaktive Kapsel einzuschliessen. Zahlreiche mechanische und chemische Verfahren zur Kapselherstellung wurden bereits beschrieben und angewandt (vgl. I. E. Vandegaer «Microencapsulation», Plenum Press, New York-London, 1974).

Hinsichtlich der Verwendung der Mikrokapseln als Träger für vielerlei verschiedene Stoffe, wie z. B. Tinten und Farbstoffe, pharmazeutische Produkte, chemische Reagenzien usw., wurde auch schon mehrfach versucht, Pflanzenschutzmittel in Mikrokapseln einzusetzen.

Von besonderer Bedeutung ist die Verkapselung z. B. für toxische Pflanzenschutzmittel bzw. Schädlingsbekämpfungsmittel vom Standpunkt der Handhabungssicherheit.

Ein weiterer, besonderer Vorteil der Wirkstoff-Verkapselung liegt in der dadurch möglichen Kombinierbarkeit von miteinander nicht mischbaren oder sich gegenseitig beeinträchtigenden Wirkstoffen. So können verschiedene Wirkstoffe, die sich gegenseitig oder auch durch äussere Einflüsse, wie z. B. infolge Hydrolyse oder Oxydation verändern würden, getrennt verkapselt und dann miteinander gemischt werden. Häufig mussten bisher Kombinationen von untereinander unverträglichen Wirkstoffen entweder ganz unterbleiben oder nach getrennter Lagerung erst unmittelbar vor der Applikation, bei Pflanzenschutzmitteln z. B. durch Mischen im Sprühtank erzeugt werden. Ein Vorteil der Verkapselung kann andererseits auch darin bestehen, dass man dadurch auch eine verzögerte Freisetzung des Wirkstoffs zum Zweck depotartiger Wirkung erzielen kann. In vielen Fällen ist es jedoch erwünscht bzw. erforderlich, dass die verkapselten Wirkstoffe bzw. Substanzen bei der Applikation in möglichst einfacher Weise, am besten durch Wasser, schnell und vollständig freisetzbar sind. Somit lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine geeignete Lösung für dieses Problem zu finden.

Es ist bereits bekannt, hydrophobe, ölige Flüssigkeiten

mit einem Hüllmaterial aus Gelatine-Gummi arabicum/ Carboxymethylzellulose zu verkapseln (vgl. DE-OS 2 027 819). Die dabei entstehenden Mikrokapseln sind jedoch in Wasser stabil und geben ihr Füllgut nur langsam ab.

Weiterhin ist in der DE-OS 2 103 528 die Herstellung von kleinen Kapseln beschrieben, deren Wand aus mehreren Schichten, z. B. innen aus Polyvinylalkohol und aussen aus Gelatine besteht. Auch diese Körper lassen sich erst durch mehrstündige Behandlung mit Wasser genügend aufschliessen.

Ferner ist in der US-PS 3 016 308 die Herstellung von pulverartigen Mikrokapselulierungen beschrieben, welche eine ölige Flüssigkeit enthalten können und durch Sprühtrocknung eines filmbildenden Polymeren in Gegenwart des fein zerteilten Füllgutes erhalten werden. Als wandbildende Polymere werden u. a. Polyacrylate, Polyester- und Furanharze, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyamide, Vinylacetatpolymere sowie Zellulose-derivate vorgeschlagen. Mit Ausnahme der aus verschiedenen Zellulose-derivaten erhaltbaren Produkte sind alle in kaltem Wasser schwer löslich oder gar unlöslich. Aber auch die aus Hydroxymethyl-, Hydroxyäthyl-, Carboxymethyl- oder Methylzellulose-derivaten erhältlichen Mikrokapseln zeigen beim Dispergieren in Wasser sehr lange Quell- und Lösezeiten. Ausserdem führt die Quellung der Zellulosepartikel z. B. bei der Sprühapplikation in vielen Fällen zu Düsenverstopfungen an den Ausbringergeräten.

Es bestand daher die Aufgabe, hydrophobe, wasserunlösliche Substanzen, wie z. B. Pflanzenschutzmittel, insbesondere solche, die sich in Gegenwart anderer Mittel oder auch durch äussere Einflüsse verändern würden, durch geeignete Maskierung unter Überwindung der bekannten Schwierigkeiten und Nachteile so zuzubereiten, dass sich z. B. die Wirkstoffe der Pflanzenschutzmittel erst zum Zeitpunkt der Feldapplikation durch Wasser innerhalb sehr kurzer Zeit in anwendungsgeeigneter Form freisetzen lassen. Voraussetzung hierfür war somit eine Umhüllung der Wirkstoffe mit einer weitgehend indifferenten, filmbildenden und genügend schnell wasserlöslichen Substanz. Es zeigte sich, dass in dieser Hinsicht wasserlösliche Zellulose- und Stärkederivate zu in Wasser nur langsam löslichen und dabei aufquellenden Produkten führen, während dagegen verschiedene Polyvinylalkoholtypen überraschenderweise den gestellten Anforderungen entsprachen. Es galt daher, unter den bekannten Polyvinylalkoholtypen solche auszuwählen, die in bezug auf Filmbildungsvermögen und Wasserlöslichkeit optimale Eigenschaften aufweisen und andererseits bei der Umhüllung der Wirkstoffe keine Störungen, beispielsweise durch Agglomeratbildung zwischen den einzelnen Kapselteilchen, verursachen.

Gegenstand der Erfindung sind daher flüssiges, wasserunlösliches Füllgut enthaltende Mikrokapseln, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Kapselhüllen auf Basis von wasserlöslichem Polyvinylalkohol vorliegen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Umhüllung von flüssigem, wasserunlöslichem Füllgut, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die flüssige, wasserunlösliche Phase in einer wässrigen Polyvinylalkohol enthaltenden Lösung dispergiert und die Dispersion anschliessend durch Wasserentzug in ein pulverförmiges Kapselprodukt überführt.

Die Dispergierung erfolgt dabei vorzugsweise bei Temperaturen von 10 bis 80 °C, insbesondere bei 20 bis 60 °C.

Der Wasserentzug erfolgt vorzugsweise durch Sprühtrocknung der Dispersion, insbesondere bei Lufttemperatur von 120 bis 150 °C. Es können aber auch andere geeignete Wasserentzugsmethoden angewandt werden. Die resultierenden trockenen, pulverförmigen und gut rieselfähigen

Microkapselprodukte lassen sich in Wasser gut redispersieren, wobei das eingekapselte Füllgut in dispergierter Form freigesetzt wird und sehr beständige Dispersionen bzw. Emulsionen bildet, die opakes Aussehen besitzen können.

Als einzukapselndes Füllgut kommen generell alle flüssigen, wasserunlöslichen Substanzen, Substanzgemische oder Substanzlösungen in Frage. Als solche seien beispielsweise u. a. genannt: Pestizide Wirkstoffe oder Wirkstoffgemische oder deren Lösungen in inerten organischen Lösungsmitteln, pharmazeutische Produkte bzw. Zubereitungen, Farbstoffe, Tinten, chemische Reagenzien, Mineralölprodukte, Metallbearbeitungshilfsmittel, Korrosionsschutzmittel. Bevorzugt als Füllgut sind pestizide Wirkstoffe, Wirkstoffgemische oder deren Lösungen, wie sie z. B. im Pflanzenschutz, in der Schädlingsbekämpfung oder auf dem chemisch-technischen Sektor eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren einzusetzende flüssige, wasserunlösliche Phase besteht aus den einzukapselnden, wasserunlöslichen Substanzen, wie z. B. einem Wirkstoff bzw. einem Wirkstoffgemisch oder einer mit Wasser nicht mischbaren Lösung derselben in einem inerten Lösungsmittel in der Regel in Konzentrationen von 1 bis 90, vorzugsweise von 20 bis 80, insbesondere von 40 bis 70 Gew.-%. Als Lösungsmittel kommen mit Wasser nicht mischbare Verbindungen, wie z. B. aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Äther oder Ketone in Frage, insbesondere solche, deren Siedepunkte zweckmässigerweise über dem des Wassers liegen, was z. B. bei der Sprühtrocknung der Dispersion von Bedeutung ist, wie z. B. Xylol, Methylnaphthaline, Dimethylnaphthaline, Paraffinöle, Cyclohexanon, 4-Methylcyclohexanon, Cyclohexanol, i-Octanol, Essigsäureheptylester, Äthylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, Isophoron oder Rapsöl. Bei Wirkstoffgemischen können z. B. auch flüssige Wirkstoffe ggf. als Lösungsmittel für andere Wirkstoffe dienen. Die flüssige, mit Wasser nicht mischbare Phase kann darüber hinaus ggf. auch noch feste Bestandteile in feindispersierter Form, wie z. B. Wirkstoffe oder Farbstoffe oder Pigmente enthalten.

Die wässrige Phase enthält erfindungsgemäss eine Polyvinylalkohollösung, insbesondere mit Gehalten von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt eines durch Teilverseifung von Polyvinylacetat erhältlichen Polyvinylalkohols (PVA) mit einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol-% und einer Viskosität von 2 bis 18 mPa s (\approx 2 bis 18 cP) (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, entspr. DIN 53015). Vorzugsweise verwendet man teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 83 bis 58 Mol-% und niedriger Viskosität, insbesondere von 3 bis 5 mPa s. Es können aber auch höherviskose PVA-Typen eingesetzt werden, wobei sich allerdings die daraus hergestellten Kapselwände ggf. schwerer bzw. langsamer in Wasser lösen können als die Kapselwände aus niedriger viskosen PVA-Typen. Vor allem bei Verwendung höherviskoser PVA-Typen kann die Zugabe zusätzlicher Komponenten, welche die Eigenschaften von PVA-Filmen modifizieren können, wie z. B. Polyäthylenglykole, Glycerin oder Trimethylolpropan in Mengen von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf PVA, vorteilhaft sein.

Menge und Art des eingesetzten PVA-Typs sowie ggf. zugesetzte Modifizierungsmittel bestimmen Wanddicke, Zähigkeit und Wiederauflösevermögen der erhaltenen Kapselwände. Dabei ist auch zu beachten, dass eine Beeinträchtigung der Löslichkeit der Polyvinylalkoholkapseln durch zusätzliche Faktoren, wie z. B. Wärmebehandlung oder die Einwirkung z. B. von bestimmten Säuren, Salzen oder von Aldehyden bedingt sein kann. So kann z. B. durch die Ein-

wirkung von Ammoniumchlorid, Natrium- oder Ammoniumdichromat, Borverbindungen oder Aldehyden, wie z. B. Formaldehyd oder Glyoxal, die Wasserlöslichkeit von PVA deutlich herabgesetzt werden.

Zur Herstellung der Polyvinylalkohol-Lösungen wird z. B. das feste, körnige Polyvinylalkoholpulver unter Rühren in Wasser eingestreut und bis zur vollständigen Lösung, gegebenenfalls bis auf 80 bis 95 °C erwärmt, da mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit des Lösevorgangs zunimmt.

Die praktische Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens erfolgt z. B. in der Weise, dass man die flüssige, wasserunlösliche Phase mit der wässrigen Polyvinylalkohollösung, die ggf. weitere Zusatzstoffe enthalten kann, zunächst vormischt. Der Anteil der wasserunlöslichen Phase kann dabei vorzugsweise 20 bis 80, insbesondere 40 bis 70 Vol.-% der gesamten Mischung betragen. Zur Herstellung einer Dispersion wird diese Mischung dann in eine Zone hoher Turbulenz gebracht. Zur Bildung einer Zone hoher Turbulenz kann man sich der allgemein gebräuchlichen technischen Vorrichtungen bedienen. Dazu gehören z. B. Rührkessel mit Intensivührer oder auch röhrenförmige Reaktoren mit den dafür geeigneten Rührereinheiten und/oder ggf. geeigneten Homogenisierereinheiten. Die Zugabe kann diskontinuierlich oder, bei Verwendung entsprechender Aggregate, auch kontinuierlich erfolgen. Die Temperatur während des Dispergierens kann konstant gehalten, aber auch nach bestimmten Zeitabschnitten verändert werden. Sie sollte zweckmässig im Bereich von 10 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 60 °C liegen. Durch eine solche Verfahrensweise kann eine Dispersion der wasserunlöslichen Phase in der wässrigen Polyvinylalkohollösung erzeugt werden, in der die entstandenen Tröpfchen, je nach Rühr- bzw. Dispergierintensität, einen Durchmesser von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 10 µm besitzen.

Beim Rühren der Dispersion kann es gelegentlich zu störender Schaumbildung kommen. Diese lässt sich jedoch durch Zugabe eines geeigneten Antischaummittels, wie z. B. Triisobutylphosphat, weitgehend unterdrücken.

Ergibt es sich als wünschenswert und zweckmässig, einen bestimmten pH-Wert einzustellen, so kann dies vor, während oder auch noch nach dem Dispergiervorgang erfolgen. In den meisten Fällen kann jedoch auf eine solche zusätzliche Massnahme verzichtet werden.

Die Isolierung der erfindungsgemässen Mikrokapseln erfolgt nun in der Weise, dass man der Dispersion in geeigneter Weise das Wasser entzieht, wobei sich das Hüllmaterial auf der Oberfläche der einzuschliessenden flüssigen, wasserunlöslichen Substanzpartikel in Form eines gleichmässig ausgebildeten Polyvinylalkoholfilms abscheidet. Hierzu eignet sich besonders das Eindüsen der Dispersion in einen erwärmten Luftstrom nach der Verfahrensweise der Sprühtrocknung. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Wiederauflösbarkeit des PVA-Films durch zu starke Wärmebehandlung deutlich herabgesetzt werden kann. Man arbeitet daher vorzugsweise mit Eingangstemperaturen von 120 bis 150 °C und Ausgangstemperaturen von 40 bis 60 °C und sorgt dafür, dass sich das getrocknete, fertige Mikrokapselprodukt möglichst vollständig in Zyklonen abscheidet und nicht an den Wänden des Trockenaggregats längere Zeit thermisch belastet wird. Zur Vermeidung von Agglomeratbildung kann die Zudosierung kleiner Mengen hochdisperser Kieselsäure bei der Sprühtrocknung vorteilhaft sein. Durch den vorgenannten Trocknungsprozess lässt sich dem PVA-Hüllmaterial das Wasser bis zu einem Restfeuchtegehalt von weniger als 0,5 Gew.-% entziehen. Es war überraschend und keinesfalls zu erwarten, dass bei dem Wasserentzug durch Sprühtrocknung ausschliesslich kapsel-

förmige Produkte erhalten werden und sich dabei keinerlei zusammenhängende Koagulate des PVA bilden, welche zu Verlusten führen würden.

Das so erhaltene pulverförmige Produkt besteht, je nach Herstellungsbedingungen, aus flüssiges, wasserunlösliches Füllgut enthaltenden Mikrokapseln mit Teilchendurchmessern von vorzugsweise 1 bis 20 µm. Es ist gut rieselfähig und der Füllgutanteil in den Mikrokapseln beträgt bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-%. Es lässt sich zeigen, dass die Eigenschaften der erfindungsgemässen Mikrokapselprodukte nach 3monatiger Lagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 50 °C im wesentlichen unverändert sind.

Überraschenderweise lassen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren insbesondere auch solche Wirkstoffe, die sich nach bekannten Methoden nur schwer oder gar nicht zu stabilen Emulsionskonzentraten formulieren lassen, in gut handhabbare pulverförmige Kapselformulierungen überführen, die für die praktische Anwendung des Wirkstoffs durch einfaches Dispergieren in Wasser innerhalb weniger Minuten solvatisierbar sind und dabei sowohl sehr stabile Emulsionskonzentrate als auch sehr stabile anwendungsfertige Emulsionen bilden können, wobei überraschenderweise das gelöste Hüllmaterial gleichzeitig als Netz- und Dispergier- bzw. Emulgiermittel wirkt und keine zusätzlichen Emulgiermittel benötigt werden.

Es ist aber auch möglich, die erfindungsgemässen Mikrokapselprodukte von Fall zu Fall durch Zusatz weiterer Netzmittel, Dispergiermittel und/oder Emulgiermittel noch anwendungsspezifischer zu formulieren.

Damit eignet sich das erfindungsgemässe Verfahren in besonderer Weise zur Verkapselung von Wirkstoffen für den Einsatz auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes und der Schädlingsbekämpfung sowie auch für den chemisch-technischen Sektor.

Erfindungsgemäss kommen somit für eine Verkapselung z. B. insbesondere alle flüssigen oder in einem organischen Lösungsmittel löslichen Pestizidwirkstoffe in Frage, die oder deren Lösungen mit Wasser nicht mischbar sind und deren Siedepunkte über dem des Wassers liegen.

Als fungizide Wirkstoffe sind beispielsweise zu nennen: Benomyl, Binapacryl, Captafol, Carbendazim, Dicloran, Fentinacetat, Folpet, Methomyl, Pyracarbolid, Quintozene, Thiabendazol, Triadimefon, Tridemorph.

Als herbizide Wirkstoffe sind beispielsweise zu nennen: Alachlor, Atrazin, Desmetryn, Dichlorprop, Dinosebacetat, Diuron, Ioxynil, Linuron, Monolinuron, Monuron, Quinonamid.

Als insektizide Wirkstoffe sind beispielsweise zu nennen: Carbaryl, Chlorpyrifos, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoat, Endosulfan, Heptenophos, Malathion, Methylparathion, Pirimicarb, Pyrazophos, Triazophos.

Die Erfindung betrifft weiterhin die in den Ansprüchen 20 und 21 angegebene Verwendung der Mikrokapseln.

Das Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

140 g eines durch Teilverseifung von Polyvinylacetat hergestellten Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 3 mPa s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, entspr. DIN 53015) und einem Hydrolysegrad von 83 Mol-% werden in 420 g Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 225 g Pyrazophos, Pyrazophos = 2-(O,O-Diäthylthiono-phosphoryl)-5-methyl-6-carbäthoxy-pyrazolo-[1,5a]-pyrimidin in 85 g Methylnaphthalin zugegeben. Die Mischung wird 2 Minuten in einem Intensivührgerät des Typs®Ultra-Turrax T 45 bei ca. 5000 Upm dispergiert und danach zum Wasserentzug in einen Labor-Zerstäubungs-

trockner mit einer Verdampfungsleistung von 3 kg/h über eine Zerstäuberdüse eingebracht. Die Zerstäubung erfolgt bei einem Druck von $3,92 \cdot 10^6$ Pa (3 atü). Die Lufteingangstemperatur liegt zwischen 145 und 148 °C, die Ablufttemperatur vor dem Zyklon bei 50 bis 55 °C. Der Luftverbrauch beträgt ca. 30 m³/h.

Im Zyklon sammeln sich 405 g eines trockenen, gut rieselfähigen Mikrokapselpulvers mit einem Partikeldurchmesser von 1 bis 20 µm und einem Schütt- bzw. Rüttelgewicht von 33 bzw. 38 g/100 ml. Der Pyrazophosgehalt in dem Mikrokapselprodukt beträgt 45 Gew.-%, die Restfeuchte ≤ 0,5 Gew.-%.

Beispiel 2

140 g eines Polyvinylalkohols des in dem Beispiel 1 genannten Typs werden in 420 g Wasser gelöst und in dieser Lösung unter den im Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen die auf 50 °C erwärmte Lösung von 200 g Endosulfan, Endosulfan = 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,9a-tetrahydro-6,9-methano-2,4,3-benzo-dioxathiepin-3-oxid in 120 g Methyl-naphthalin dispergiert. Nach der Zerstäubungstrocknung der Dispersion analog Beispiel 1 werden 410 g eines trockenen, gut rieselfähigen Mikrokapselpulvers mit einer Partikelgröße von 1 bis 20 µm und einem Schütt- bzw. Rüttelgewicht von 29 bzw. 35 g/100 ml erhalten. Der Endosulfangehalt in dem Mikrokapselprodukt beträgt 42 Gew.-%, die Restfeuchte ≤ 0,5 Gew.-%.

Beispiel 3

240 g eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 4 mPa s (gemessen in 4%iger wässriger Lösung bei 20 °C, entspr. DIN 53015) und einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% werden in 960 g Wasser gelöst und in dieser Lösung unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen die Lösung von 280 g Dinosebacetat, Dinosebacetat = 2-sec.-Butyl-4,6-dinitro-phenylacetat in 200 g 4-Methylcyclohexanon dispergiert. Nach der Zerstäubungstrocknung der Dispersion analog Beispiel 1 werden 655 g eines trockenen, gut rieselfähigen Mikrokapselpulvers mit einem Schütt- bzw. Rüttelgewicht von 39 bzw. 44 g/100 ml erhalten. Der Dinosebacetatanteil in dem Mikrokapselprodukt beträgt 36 Gew.-%, die Restfeuchte ≤ 0,5 Gew.-%.

Beispiel 4

210 g eines Polyvinylalkohols des in dem Beispiel 3 genannten Typs werden in 800 g Wasser gelöst und in dieser Lösung unter den im Beispiel 1 angegebenen Bedingungen die Lösung von 300 g Triazophos, Triazophos = O,O-Di-äthyl-(1-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl)-thionophosphat in 100 g Methyl-naphthalin dispergiert. Nach der Zerstäubungstrocknung der Dispersion analog Beispiel 1 werden 550 g eines trockenen, gut rieselfähigen Pulvers mit einem Schütt- bzw. Rüttelgewicht von 32 bis 37 g/100 ml erhalten. Der Triazophosanteil in dem Mikrokapselprodukt beträgt 48 Gew.-%, die Restfeuchte ≤ 0,5 Gew.-%.