(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 07 542 T2** 2006.06.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 383 378 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 07 542.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/01146**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 708 469.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/074080**
(86) PCT-Anmeldetag: **13.03.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **26.09.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.01.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.11.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***A01N 25/34*** (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
0106469 **15.03.2001** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Syngenta Ltd., Guildford, Surrey, GB

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
KNOTT, Richard David, Bracknell, Berkshire RG42 6YA, GB; LANDHAM, Rowena Roshanti, Bracknell, Berkshire RG42 6YA, GB; VAN DER DRIFT, Eric, NL-1601 BK Enkhuizen, NL

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FESTEN ZUBEREITUNG EINES PFLANZENSCHUTZMITTELS**

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 eingelegt, 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 betrifft eine feste Formulierung und insbesondere eine feste agrochemische Formulierung.

[0002] In WO 99/21419 wird eine feste Formulierung einer Agrochemikalie offenbart, die erhältlich ist durch Herstellen einer Schmelze, die 1 bis 80 Gew.-% einer im Pflanzenschutz verwendbaren aktiven Verbindung oder einer Kombination aus solchen aktiven Verbindungen; 20 bis 99 Gew.-% wenigstens eines thermoplastischen Bindemittels mit einem Schmelzpunkt oder einer Glastemperatur von mehr als 70°C; und 0 bis 20 Gew.-% von Additiven umfaßt, wobei die Summe aller Bestandteile 100 Gew.-% ist, und anschließendes Brikettieren durch Zerteilen der thermoplastischen Schmelze in Tropfen in einem ersten Schritt und Verfestigen der Tropfen durch Abkühlen in einem zweiten Schritt. Das Brikettieren von Schmelzen hoher Viskosität mit Hilfe eines Rotoformers (Rotoformer ist eine Marke von Sandvik Process Systems GmbH, Stuttgart) ist bekannt und wird zum Beispiel in US 4,279,579 beschrieben. Briketts sind feste geformte Erzeugnisse ("Knöpfe"), die gebildet werden, wenn ein Material hoher Viskosität, während es durch eine oder mehrere Öffnungen gelangt, oder mittels jedes anderen Zerteilungsprozesses, in kleine tropfenartige Mengen zerteilt wird, die anschließend zu festen geformten Erzeugnissen abgekühlt werden, zum Beispiel auf einer sich bewegenden Transportoberfläche. Die zum Beispiel durch einen Rotoformer gebildeten Knöpfe sind eine sehr nützliche feste Darreichung für eine Agrochemikalie. Der Durchmesser wird einfach im Bereich von zum Beispiel 1 bis 35 mm gesteuert, und die so gebildeten Knöpfe können leicht dispergiert werden, wenn ein geeignetes thermoplastisches Bindemittel verwendet wird. Die Knöpfe sind von durchgängiger Größe, was eine genauere Dosierung und effiziente Verpackung ergibt. Die Knöpfe sind allgemein wärmestabil und staubfrei und können in einem Prozeß mit hohem Durchsatz gebildet werden.

[0003] WO 99/21419 schließt kein Polyethylenglykol in seiner Liste von geeigneten thermoplastischen Bindemitteln ein, und auf Seite 2, Zeilen 31 bis 42 verweist die Beschreibung auf WO 93/25074, das die Formulierung mittels eines Rotorformers unter Verwendung von Polyethylenglykol als Bindemittel für Verbindungen wie Diuron beschreiben soll. WO 99/21419 gibt an, daß solche Schmelzen unzufriedenstellend sind und nicht zu einer "festen Lösung" bei Verfestigung führten.

[0004] Feste Darreichungen niedrigschmelzender fester Agrochemikalien leiden häufig an einem Kristallisationsproblem des agrochemischen Bestandteils. Obwohl es möglich sein kann, eine scheinbar zufriedenstellende feste Formulierung zu erzeugen, ist es daher häufig der Fall, daß die Kristallisation während des Zeitraums eingeleitet wird, in dem feste Formulierungen typischerweise in der gewerblichen Praxis gelagert werden. Sobald Keime für kleine Kristalle gebildet sind, können sie schnell wachsen und neigen zur Wanderung an die Oberfläche der festen Darreichung. Das Ergebnis ist ein stark erhöhter Kontakt des Anwenders mit der Agrochemikalie und die potentielle Freisetzung von im wesentlichen unverdünnter fester Agrochemikalie in die Umwelt. Die Bildung großer Kristalle von Agrochemikalie kann auch die Fähigkeit der festen Formulierung zur leichten Auflösung oder Dispergierung in Wasser unter Bildung einer akzeptablen Sprühlösung reduzieren.

[0005] Wir haben festgestellt, daß die Kristallisation einer wasserunlöslichen niedrigschmelzenden festen Agrochemikalie innerhalb von nur 10 Tagen erfolgen kann, wenn eine feste Darreichung unter Verwendung des Verfahrens gebildet wird, wie es in WO 93/255074 und WO 99/21419 beschrieben wird.

[0006] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren wie in Anspruch 1 definiert bereitgestellt.

[0007] Die Weise, in der die Schmelze hergestellt wird, ist nicht entscheidend, und die feste Agrochemikalie und das feste Bindemittel können zusammen vermischt und dann geschmolzen werden, oder getrennte Vorschmelzen können vermischt werden, oder ein Feststoff kann zur Schmelze des anderen gegeben werden. In manchen Fällen kann es bevorzugt sein, feste Agrochemikalie zur Schmelze des Bindemittels zu geben, da die Agrochemikalie in der Bindemittelschmelze teilweise löslich sein kann oder die Bindemittelschmelze anderweitig den Schmelzpunkt der Agrochemikalie absenken kann.

[0008] Wir haben festgestellt, daß das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur eine feste Darreichung liefert, in der keine Kristallisation der Agrochemikalie über einen ausgedehnten Zeitraum beobachtet wird, sondern auch die feste Darreichung, zum Beispiel die Knöpfe, nicht-klebrig und ohne signifikante Agglomeration bei Lagerung bleibt. Dies ist angesichts der Tatsache besonders überraschend, daß hohe Mengen an flüssigem Lösungsmittel im Knopf zurückbehalten werden und daß das thermoplastische Bindemittel einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur unterhalb derjenigen haben kann, die in WO 99/21419 beschrieben wird. Außerdem haben wir trotz der Gegenwart von flüssiger Lösungsmittelkomponente und trotz der potentiellen Verwendung eines thermoplastischen Bindemittels mit niedrigerem Schmelzpunkt oder niedrigerer Glasübergangstemperatur kein Problem mit der Verfestigung der Schmelze angetroffen, und das erfindungsgemäße Verfahren liefert im wesentlichen nicht-klebrige Knöpfe. Es ist ein besonderer wirtschaftlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die

Schmelzverfestigung involviert ist und daß keine Wärme zur Verdampfung eines Lösungsmittel wie Wasser zugeführt werden braucht.

[0009] Obwohl es aus wirtschaftlichen und Umweltgründen bevorzugt ist, daß nur ein geringer Anteil des flüssigen nicht-flüchtigen Lösungsmittels für die Agrochemikalie durch Verdampfung während der Verarbeitung der Schmelze verlorengeht, ist ein Lösungsmittel "nicht-flüchtig", wie dieser Begriff hier verwendet wird, vorausgesetzt zumindest ein Teil des Lösungsmittels bleibt im Endprodukt. Das Lösungsmittel sollte flüssig unter Umgebungsbedingungen sein, und obwohl der Umfang der vorliegenden Erfindung nicht als durch eine besondere Theorie beschränkt angesehen werden soll, wird angenommen, daß die Agrochemikalie in Lösung im Lösungsmittel innerhalb der Abgrenzungen der festen Darreichung bleibt, obwohl es zusätzlich eine komplexe Wechselwirkung mit dem festen thermoplastischen Bindemittel geben kann. Es ist wahrscheinlich, daß dies der bestimmende Faktor in der Verhinderung der Kristallisation ist.

[0010] Der Begriff "Agrochemikalie", wie er hier verwendet wird, schließt jeden Wirkstoff im Pflanzenschutz oder in der öffentlichen Gesundheitspflege oder jeden Hilfsstoff ein, der zur Steigerung der biologischen Leistung eines Wirkstoffs für den Pflanzenschutz oder die öffentliche Gesundheitspflege verwendet wird. Der Begriff schließt eine Mischung aus Wirkstoffen, eine Mischung aus Hilfsstoffen oder eine Mischung aus einem oder mehreren Wirkstoffen und einem oder mehreren Hilfsstoffen ein. Typische Agrochemikalien schließen Herbizide, Pflanzenwachstumsregulatoren, Insektizide (wobei der Begriff Mittel zur Bekämpfung von Milben oder Nematoden einschließt) und Fungizide ein. Wie oben festgestellt wurde, löst die vorliegende Erfindung oder mildert die Probleme der Kristallbildung und des Kristallwachstums, die besonders vorherrschend bei niedrigschmelzenden Agrochemikalien und insbesondere niedrigschmelzenden Agrochemikalien mit geringer Wasserlöslichkeit sind. So ist das erfindungsgemäße Verfahren in einer Ausführungsform besonders geeignet für Agrochemikalien mit einem Schmelzpunkt unterhalb 120°C und insbesondere unterhalb 80°C und insbesondere für solche Agrochemikalien, die eine geringe Wasserlöslichkeit haben, zum Beispiel eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C von weniger als 10 mg/ml, zum Beispiel weniger als 1 mg/ml und insbesondere weniger als 0,1 mg/ml. Beispiele für solche Agrochemikalien schließen Insektizide wie Tefluthrin (Schmelzpunkt 43°C), lambda-Cyhalothrin (Schmelzpunkt 49°C) und seine Isomerenbestandteile, Pirimicarb (Schmelzpunkt 92°C), Strobilurin-Fungizide wie Azoxystrobin (Schmelzpunkt 116°C), Picoxystrobin (Schmelzpunkt 74°C) und Tralkoxydim (Schmelzpunkt 106°C) ein. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders einsetzbar für die Bildung fester Darreichungen von lambda-Cyhalothrin, einem Wirkstoff, der besonders anfällig für Kristallisationsprobleme in festen Darreichungen ist. Vorliegende Verweise auf lambda-Cyhalothrin schließen seine Isomerenbestandteile und insbesondere (S)-α-Cyano-3-phenoxybenzyl-(Z)-(1R,3R)-3-(2-chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (gamma-Cyhalothrin) ein. Deshalb ist es bevorzugt, daß die Agrochemikalie der vorliegenden Erfindung wie in Anspruch 12 definiert ist.

[0011] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind jedoch nicht auf die Verwendung von niedrigschmelzenden Agrochemikalien beschränkt. Agrochemikalien mit einem Schmelzpunkt von mehr als 120°C können dennoch in einer Schmelze aus dem thermoplastisch Bindemittel und Lösungsmittel bei einer viel niedrigeren Temperatur löslich sein. Wir haben zum Beispiel festgestellt, daß Thiamethoxam trotz eines Schmelzpunktes von 139°C leicht löslich in einer Schmelze ist, die Polyethylenglykol und Methyloleat als Lösungsmittel umfaßt, gehalten auf ca. 65 bis 75°C, und eine klare flüssige Schmelze bei dieser Temperatur bildet. Tatsächlich ist es nicht wesentlich für die Agrochemikalie, daß sie löslich in der Schmelze ist, und die Agrochemikalie kann teilweise oder vollständig in Form einer festen Dispersion vorhanden sein. Für alle solche Darreichungen haben wir festgestellt, daß die Gegenwart des Lösungsmittels in Kombination mit dem thermoplastischen Bindemittel vorteilhafte knopfbildende Eigenschaften liefert. Wenn ein thermoplastisches Bindemittel mit niedriger Glasübergangstemperatur wie Polyethylenglykol verwendet wird, können nicht-klebrige Knöpfe bei einer vorteilhaft niedrigen Verarbeitungstemperatur gebildet werden. Ein weiterer Vorzug besteht darin, daß die Agrochemikalie der vorliegenden Erfindung wie in Anspruch 13 definiert ist; besonders bevorzugt ist sie Thiamethoxam.

[0012] Weitere Beispiele für Agrochemikalien, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, werden den Fachleuten einfallen und schließen zum Beispiel ein: Acequinocyl, Akarizid, Smp. 59,6; Aclonifen, Herbizid, Smp. 81–82; Acrinathrin, Akaricid, Insektizid, Smp. 82,5; AKH-7088, Herbizid, Smp. 57,7–58,1; Alachlor, Herbizid, Smp. 40,5–41,5; Alanycarb, Insektizid, Smp. 46,8–47,2; Ametryn, Herbizid, Smp. 86,3–87,0; Amitraz, Akarizid, Insektizid, Smp. 86–88; Ancymidol, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 110–111; Anilofos, Herbizid, Smp. 50,5–52,5; Azaconazol, Fungizid, Smp. 112,6; Azinphos-ethyl, Insektizid, Akarizid, Smp. 50; Azinophos-methyl, Insektizid, Smp. 73; Azoxystrobin, Fungizid, Smp. 116; Beflubutamid, Herbizid, Smp. 75; Benalaxyl, Fungizid, Smp. 78–80; Bendiocarb, Insektizid, Smp. 124,6–128,7; Benfluralin, Herbizid, Smp. 65–66,5; Benfurestat, Herbizid, Smp. 30,1; Benoxacor, Herbizid-Safener, Smp. 107,6; Bensulid, Herbi-

zid, Smp. 34,4; Bensultap, Insektizid, Smp. 83–84; Benzoximat, Akarizid, Smp. 73; Bifenazat, Akarizid, Smp. 120–124; Bifenox, Herbizid, Smp. 84–86; Bifenthrin, Insektizid, Akarizid, Smp. 68–70,6; Bioresmethrin, Insektizid, Smp. 32; Biphenyl, Fungizid, Smp. 69–71; Brompropylat, Akarizid, Smp. 77; Bromuconazol, Fungizid, Smp. 84; Bupirimat, Fungizid, Smp. 50–51; Buprofezin, Insektizid, Akarizid, Smp. 104,5–105,5; Butafenacil, Herbizid, Smp. 113; Butralin, Herbizid, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 61; Butroxydim, Herbizid, Smp. 80,8; Cafenstrol, Herbizid, Smp. 114–116; Carbetamid, Herbizid, Smp. 119; Carboxin, Fungizid, Smp. 91,5–92,5; CGA 50 439, Akarizid, Ixodizid, Smp. 44; Chlorbromuron, Herbizid, Smp. 95–97; Chlordan, Insektizid, Smp. 104–107; Chlorfenapyr, Insektizid, Akarizid, Smp. 100–101; Chlorpropham, Herbizid, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 41,4: Chlorpyrifos, Insektizid, Smp. 42–43,5; Chlorpyrifos-methyl, Insektizid, Akarizid, Smp. 45,5–46,5; Chlozolinat, Fungizid, Smp. 112,6; Cinidon-ethyl, Herbizid, Smp. 112,2–112,7; Clodinafop-propargyl, Herbizid, Smp. 59,5; Cloquintocet-mexyl, Herbizid-Safener, Smp. 69,4; Codlemon, Insektenpheromon, Smp. 32; Coumaphos, Insektizid, Smp. 95; Cycloxydim, Herbizid, Smp. 41; Cyfluthrin, Insektizid, Smp. 64–101; Beta-Cyfluthrin, Insektizid, Smp. 81–106; Cyhalofop-butyl, Herbizid, Smp. 50; Cypermethrin, Insektizid, Smp. 61–83; Alpha-Cypermethrin, Insektizid, Smp. 78–81; Beta-Cypermethrin, Insektizid, Smp. 64–71; Theta-Cypermethrin, Insektizid, Smp. 81–87; Cyproconazol, Fungizid, Smp. 106–109; Cyprodinil, Fungizid, Smp. 75,9; 2,4-DB, Herbizid, Smp. 117–119; DDT, Insektizid, Smp. 108,5–109; Deltamethrin, Insektizid, Smp. 100–102; Desmedipham, Herbizid, Smp. 120; Dichlofluanid, Fungizid, Smp. 106; Dichlorprop, Herbizid, Smp. 116–117,5; Dichlorprop-P, Herbizid, Smp. 121–123; Diclofop-methyl, Herbizid, Smp. 39–41; Dicofol, Akarizid, Smp. 78,5–79,5; Diethofencarb, Fungizid, Smp. 100,3; Difenoconazol, Fungizid, Smp. 78,6; Diflumetorim, Fungizid, Smp. 46,8–48,7; Dimepiperat, Herbizid, Smp. 38,8–39,3; Dimethametryn, Herbizid, Smp. 65; Dimethyvinphos, Insektizid, Smp. 69–70; Dinitramin, Herbizid, Smp. 98–99; Dinobuton, Akarizid, Fungizid, Smp. 61–62; Diphenylamin, Fungizid, Smp. 53–54; Dithiopyr, Herbizid, Smp. 65; Dodemorph, Fungizid, Smp. 71; Edifenphos, Fungizid, Smp. –25; EPN, Insektizid, Akarizid, Smp. 34,5; Ergocalciferol, Rodentizid, Smp. 115–118; Esfenvalerat, Insektizid, Smp. 59,0–60,2; Ethalflurallin, Herbizid, Smp. 55–56; Ethofumesat, Herbizid, Smp. 70–72; Ethychlozat, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 76,6–78,1; Etobenzamid, Herbizid, Smp. 92–93; Etofenprox, Insektizid, Smp. 36,4–38,0; Etoxazol, Akarizid, Smp. 101–102; Etridiazol, Fungizid, Smp. 19,9; Famphur, Insektizid, Smp. 52,2–53,5; Fenamiphos, Nematizid, Smp. 49,2; Fenarimol, Fungizid, Smp. 117–119; Fenazaquin, Akarizid, Smp. 77,5–80; Fenbuconazol, Fungizid, Smp. 124–126; Fenchlorazol-ethyl, Herbizid-Safener, Smp. 108–112; Fenclorim, Herbizid-Safener, Smp. 96,9; Fenfuram, Fungizid, Smp. 109–110; Fenobucarb, Insektizid, Smp. 31–31; Fenothiocarb, Akarizid, Smp. 40–41; Fenoxaprop-P-ethyl, Herbizid, Smp. 89–91; Fenoxycarb, Insektizid, Smp. 53–54; Fenpropathrin, Akarizid, Insektizid, Smp. 45–50; Fenpyroximat, Akarizid, Smp. 101,1–102,4; Fentin, Fungizid, Algizid, Molluskizid, Smp. 118–120; Fentrazamid, Herbizid, Smp. 79; Fenvalerat, Insektizid, Akarizid, Ixodizid, Smp. 39,5–53,7; Flamprop-M, Herbizid, Smp. 72,5–86; Fluazinam, Fungizid, Smp. 115–117; Fluazolat, Herbizid, Smp. 79,5–80,5; Fluchloralin, Herbizid, Smp. 42–43; Flufenacet, Herbizid, Smp. 75–77; Flumetralin, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 101,0–103,0; Flumiclorac-pentyl, Herbizid, Smp. 88,9–90,1; Fluoroglycofen-ethylen, Herbizid, Smp. 65; Flurazol, Herbizid-Safener, Smp. 51–53; Flurenol, Herbizid, Smp. 71; Flurochlordon, Herbizid, Smp. 40,9; Fluroxypyr (-methyl), Herbizid, Smp. 58,2–60; Flurprimidol, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 93,5–97; Flusilazol, Fungizid, Smp. 53–55; Fluthiacet-methyl, Herbizid, Smp. 105,0–106,5; Flutolanil, Fungizid, Smp. 104–105; Furalaxyl, Fungizid, Smp. 70–84; Furilzol, Herbizid-Safener, Smp. 96,6–97,6; Haloxyfop, Herbizid, Smp. 107–108; Gamma-HCH, Insektizid, Smp. 112,86; Heptachlor, Insektizid, Smp. 95–96; Hexaconazol, Fungizid, Smp. 110–112; Hexythiazox, Akarizid, Smp. 108,0–108,5; Hydropren, Insektizid, Smp. flüssig; Imazalil, Fungizid, Smp. 52,7; Imazamethabenzmethyl, Herbizid, Smp. 113–153; Imibencolazol, Fungizid, Smp. 89,5–90; Indanofan, Herbizid, Smp. 60,0–61; 4-Indol-3-ylbuttersäure, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 123–125; Indoxacarb, Insektizid, Smp. 88,1; Ipconazol, Fungizid, Smp. 88–90; Isoprocarb, Insektizid, Smp. 93–96; Isopropyl-O-(methoxyaminothiophosphoryl)salicylat, Insektizid, Smp. 45–46; Isoprothiolan, Fungizid, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 54–54,5; Isouron, Herbizid, Smp. 119–120; Kinopren, Insektenwachstumsregulator, Smp. 115–116; Lactofen, Herbizid, Smp. 44–46; Linuron, Herbizid, Smp. 93–95; MCPA, Herbizid, Smp. 119–120,5; MCPA-Thioethyl, Herbizid, Smp. 41–42; Mefenpyrdiethyl, Herbizid-Safener, Smp. 50–52; Mepronil, Fungizid, Smp. 92–93; Metazachlor, Herbizid, Smp. 85; Metconazol, Fungizid, Smp. 110–113; Methabenz-thiazuron, Herbizid, Smp. 119–121; Methidathion, Insektizid, Akarizid, Smp. 39–40; Methiocarb, Molluskizid, Insektizid, Akarizid, Vogelrepellent, Smp. 119; Methoxychlor, Insektizid, Smp. 89; Methyldymron, Herbizid, Smp. 72; Metobenzuron, Herbizid, Smp. 101–102,5; Metobromuron, Herbizid, Smp. 95,5–96; Metominostrobin, Fungizid, Smp. 87–89; Monulinuron, Herbizid, Smp. 80–83; Myclobutanil, Fungizid, Smp. 63–68; Napropamid, Herbizid, Smp. 74,8–75,5; Neburon, Herbizid, Smp. 102–103; Nitrapyrin, Bakterizid, Nitrifizierungsinhibitor, Smp. 62,5–62,9; Nitrothal-isopropyl, Fungizid, Smp. 65; Nonansäure, Herbizid, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 12; Oxabetrinil, Herbizid-Safener, Smp. 77,7; Oxadiazon, Herbizid, Smp. 87; Oxpoconazolfumarat,

Fungizid, Smp. 123,6–124,5; Oxyfluorphen, Herbizid, Smp. 85–90; Parathion-methyl, Insektizid, Smp. 35–36; Pendimethalin, Herbizid, Smp. 54–58; Pentanochlor, Herbizid, Smp. 85–86; Pentoxazon, Herbizid, Smp. 104; Permethrin, Insektizid, Smp. 34–35; 2-Phenylphenol, Fungizid, Smp. 57; Phosalon, Insektizid, Akarizid, Smp. 42–48; Phosmet, Insektizid, Akarizid, Smp. 72,0–72,7; Picolinafen, Herbizid, Smp. 107,2–107,6; Pindon, Rodentizid, Smp. 108,5–110,5; Polynactine, Akarizid, Smp. 111–112; Prochloraz, Fungizid, Smp. 46,5–49,3; Prodiamin, Herbizid, Smp. 122,5–124; Prometon, Herbizid, Smp. 91–92; Prometryn, Herbizid, Smp. 118–120; Propachlor, Herbizid, Smp. 77; Propanil, Herbizid, Smp. 91,5; Propaquizafop, Herbizid, Smp. 66,3; Propham, Herbizid, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 87,0–87,6; Pyrazolynat, Herbizid, Smp. 117,5–118,5; Pyrazophos, Fungizid, Smp. 51–52; Pyrazoxyfen, Herbizid, Smp. 111–112; Pyributicarb, Herbizid, Fungizid, Smp. 85,7–86,2; Pyridaben, Insektizid, Akarizid, Smp. 111–112; Pyriaphenthion, Insektizid, Akarizid, Smp. 54,5–56,0; Pyrifenox, Fungizid, Smp. flüssig; Pyrimethanil, Fungizid, Smp. 96,3; Pyrimidifen, Akarizid, Insektizid, Smp. 69,4–70,9; Pyriminobac-methyl, Herbizid, Smp. 105; Quinoxyfen, Fungizid, Smp. 106–107,5; Quizalofop, Herbizid, Smp. 91,7–92,1; Quizalofop-P, Herbizid, Smp. 76,1–77,1; Resmethrin, Insektizid, Smp. 56,5; Silthiofam, Fungizid, Smp. 86,1–88,3; Simetryn, Herbizid, Smp. 82–83; Pinosat, Insektizid, Smp. 84–99,5; Sulfentrazon, Herbizid, Smp. 121–123; Schwefel, Fungizid, Akarizid, Smp. 114,5; Tebuconazol, Fungizid, Smp. 105; Tebufenpyrad, Akarizid, Smp. 61–62; Tecnazen, Fungizid, Pflanzenwachstumsregulator, Smp. 99; Temephos, Insektizid, Smp. 30,0–30,5; Tepraloxydim, Herbizid, Smp. 74; Terbumeton, Herbizid, Smp. 123–124; Terbutryn, Herbizid, Smp. 104–105; Tetrachlorvinphos, Insektizid, Akarizid, Smp. 94–97; Tetramethrin, Insektizid, Smp. 68–70; Thenylchlor, Herbizid, Smp. 72–74; Thiazopyr, Herbizid, Smp. 77,3–79,1; Tolclofos-methyl, Fungizid, Smp. 78–80; Tolylfluanid, Fungizid, Smp. 93; Tralkoxydim, Herbizid, Smp. 106; Triadimefon, Fungizid, Smp. 78–82; Tri-allat, Herbizid, Smp. 29–30; Triazamat, Insektizid, Smp. 54; Trietazin, Herbizid, Smp. 102–103; Trifloxystrobin, Fungizid, Smp. 72,9; Trifluralin, Herbizid, Smp. 48,5–49; Trimethacarb, Insektizid, Molluskizid, Smp. 105–114; Vinclozolin, Fungizid Smp. 108; Vitamin B 3, Rodentizid, Smp. 84–85; XMC, Insektizid, Smp. 99; Xylylcarb, Insektizid, Smp. 79–80.

[0013] Ein Fachmann wird ein geeignetes Lösungsmittel für die Agrochemikalie auswählen können. Es ist wünschenswert, daß das Lösungsmittel stabil bei der verwendeten Schmelztemperatur ist und kompatibel mit dem thermoplastischen Bindemittel ist, so daß eine homogene Schmelze gebildet wird. Bevorzugt löst das Lösungsmittel genügend der Agrochemikalie, um die gewünschte Beladung der Agrochemikalie in der fertigen festen Darreichung zu liefern. Die Auswahl des Lösungsmittel wird exemplarisch mit besonderem Bezug auf die Agrochemikalie lambda-Cyhalothrin veranschaulicht, obwohl die aufgeführten Lösungsmittel eine breite Anwendbarkeit für einen weiten Bereich von Agrochemikalien haben, die zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind.

[0014] Kommerziell wirksame feste Darreichungen von lambda-Cyhalothrin enthalten allgemein ca. 2,5 bis ca. 5 Gew.-% Wirkstoff. Es gibt einen kommerziellen Bedarf an festen Darreichungen, die höhere Beladungen enthalten, zum Beispiel ca. 10 Gew.-%, aber dies war bislang schwierig zu erreichen. Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, eine Beladung von wenigstens 10% und in vielen Fällen 20% oder höher mit lambda-Cyhalothrin im festen Endprodukt zu erhalten. Die Verwendung übermäßiger Mengen an Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren, zum Beispiel mehr als ca. 40 bis 50% G/G in der Schmelze, wird wahrscheinlich zu einem klebrigen Produkt führen, und dies führt zu einer Obergrenze der Lösungsmittelmenge, die verwendet werden kann, und wird abhängig von der Löslichkeit der Agrochemikalie im Lösungsmittel die maximale Konzentration der Agrochemikalie in der Schmelze und im resultierenden Knopf bestimmen. Falls so zum Beispiel eine 10%ige Beladung an lambda-Cyhalothrin im festen Produkt erforderlich ist und der Lösungsmittelgehalt der Schmelze oder des Endprodukts 20% G/G beträgt, dann müssen 10 Teile lambda-Cyhalothrin in 20 Teilen Lösungsmitteln löslich sein, was eine gewünschte Löslichkeit von 10 in 30 oder 33% ergibt. Es ist nicht wesentlich, an der Löslichkeitsgrenze der Agrochemikalie im Lösungsmittel zu arbeiten, und nach Wunsch können Konzentrationen der Agrochemikalie oberhalb der Löslichkeitsgrenze verwendet werden. Überraschend weisen die aus solchen Schmelzen resultierenden Knöpfe keine Kristallisation des Wirkstoffs auf. Obwohl die Löslichkeitsgrenze der Agrochemikalie im Lösungsmittel überschritten sein kann, kann in manchen Fällen eine homogene Schmelze als Ergebnis der kombinierten Lösungsmittelkraft des Lösungsmittels und des geschmolzenen thermoplastischen Bindemittels noch erhalten werden. Wie oben festgestellt wurde, ist es auch möglich, daß überschüssige Agrochemikalie in der Schmelze als dispergierter Feststoff vorhanden ist.

[0015] Es ist ein weiteres Merkmal der Verwendung von lambda-Cyhalothrin, daß eine unerwünschte Epimerisierung der Isomere bei hohem pH erfolgen kann, und Lösungsmittel haben bevorzugt einen pH von unterhalb ca. 7. Nach Wunsch kann das System auf einen pH von zum Beispiel unterhalb pH 6 durch Zugabe eines geeigneten Ansäuerungsmittels wie Zitronensäure angesäuert werden. Wir haben festgestellt, daß Zitronensäure in der Schmelze schmilzt oder in anderer Weise darin löslich ist, um ein homo-

genes Schmelzsystem zu bilden.

[0016] Das Lösungsmittel sollte bei Umgebungstemperatur flüssig sein, und wenn polymere Lösungsmittel angegeben werden, sollte das Molekulargewicht derart sein, daß das Lösungsmittel bei Umgebungstemperatur flüssig ist. Mischungen von Lösungsmitteln können verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren schließen Phosphatester, Propylencarbonate, Phthalate, Methylester von Fettsäuren, Polypropylenglykole, Polystyrolfettsäureester, ethoxylierte Fettsäuremethylester, N-Alkylpyrrolidone und flüssiges Paraffin ein. Solche Lösungsmittel sind besonders geeignet, wenn zum Beispiel lambda-Cyhalothrin als Agrochemikalie verwendet wird. Beispiele für geeignete Phosphatester schließen Cresyldiphenylphosphat, Tri-n-butylphosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat und Tributoxyethylphosphat ein. Die Löslichkeit (% G/G) von lambda-Cyhalothrin in solchen Lösungsmitteln ist allgemein in der Größenordnung von 20 bis 40% bei 10°C.

[0017] Beispiele für geeignete Propylencarbonate schließen 4-Methyldioxolanon-2-on ein. Beispiele für geeignete Phthalate schließen Benzylbutylphthalat ein. Beispiele für geeignete Methylester von Fettsäuren schließen Methyloleat, Methyllaurat und Methylsoyat ein. Beispiele für geeignete Polyethylenglykolfettsäureester schließen PEG-300-Monopelargonat, PEG-200-Monooleat, PEG-30-Monooleat und PEG-400-Monooleat ein. Beispiele für N-Alkylpyrrolidone schließen N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon und N-Dodecylpyrrolidon ein.

[0018] Lösungsmittel können wassermischbar, wasserunmischbar oder in Wasser dispergierbar sein. Obwohl wir sehr zufriedenstellende Ergebnisse unter Verwendung von wassermischbaren Lösungsmitteln wie N-Alkylpyrrolidonen erhalten haben, wird angenommen, daß wasserunmischbare Lösungsmittel, insbesondere diejenigen, die leicht in Wasser dispergieren, Agrochemikalie enthaltende Emulsionen erzeugen können, wenn der Knopf in sprühfertigem Wasser dispergiert wird. Besonders geeignete Lösungsmittel in dieser Hinsicht sind Polyethylenglykolfettsäureester, die leicht in Wasser dispergieren und selbstemulgierende Systeme bilden. Wir haben festgestellt, daß unter Verwendung eines Polyethylenglykolfettsäureesters als Lösungsmittel gebildete Knöpfe sehr feine Emulsionströpfchen (weniger als 1 µm Durchschnittsdurchmesser) mit einer engen Größenverteilung bilden, wenn der Knopf in Wasser gelöst wird. Der Knopf dispergiert als Ergebnis leicht in Wasser, und die gebildete Emulsion ist von ausgezeichneter Stabilität, während die Agrochemikalie wirksam und gleichmäßig als Lösung in den Lösungsmitteltröpfchen dispergiert wird. Geeignete Polyethylenglykolfettsäureester haben eine Kettenlänge des Fettsäurealkyls von 6 bis 25, zum Beispiel 8 bis 20, und ein Molekulargewicht des Polyethylenglykols von 100 bis 500, zum Beispiel 200 bis 400.

[0019] In WO 99/21419 wird angegeben, daß geeignete thermoplastische Bindemittel polymere Bindemittel oder Bindemittel mit geringem Molekulargewicht sind, die thermoplastisch ohne Zersetzung verarbeitet werden können und die in Kombination mit der aktiven Verbindung und anderen Additiven keine festen Formen ergeben, die zu kaltem Fluß neigen. Solche thermoplastischen Bindemittel sollen einen Schmelzpunkt oder eine Glastemperatur von mehr als 70°C und bevorzugt von 80 bis ca. 200°C haben. Solche Bindemittel sind auch effektiv im Verfahren der vorliegenden Erfindung, und entsprechend sind Beispiele für geeignete Bindemittel Polyvinylpyrrolidon (PVP); Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Vinylestern, speziell Vinylacetat; Copolymere aus Vinylacetat und Crotonsäure; teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat; Polyvinylalkohol, Poly(hydroxyalkylacrylate) (zum Beispiel C_1- oder C_2-Alkyl); Poly(hydroxyalkylmethacrylate) (zum Beispiel C_1- oder C_2-Alkyl); Polyacrylate und Polymethacrylate; Copolymere aus Methylmethacrylat und Acrylsäure; Celluloseether, speziell Methylcellulose und Ethylcellulose; Hydroxyalkylcellulosen, speziell Hydroxypropylcellulose; Cellulosephthalate, speziell Celluloseacetatphthalat und Hydroxypropylmethylcellulosephthalat; und Mannane, speziell Galactomannane. Mischungen aus thermoplastischen Bindemitteln können auch verwendet werden.

[0020] WO 99/21419 schließ kein Polyethylenglykol in seiner Liste geeigneter thermoplastischer Bindemittel ein und verweist auf Seite 2, Zeilen 31 bis 42 der Beschreibung auf WO 93/25074, das die Formulierung mittels eines Rotoformers unter Verwendung von Polyethylenglykol als Bindemittel für Verbindungen wie Diuron beschreiben soll. WO 99/21419 gibt an, daß solche Schmelzen unzufriedenstellend sind und nicht zu einer "festen Lösung" bei Verfestigung führten. Außerdem kann Polyethylenglykol abhängig vom Molekulargewicht einen Schmelzpunkt oder eine Glastemperatur von weniger als 70°C haben, angegeben in WO 99/21419. Wir haben überraschend angesichts der Offenbarung von WO 99/21419 festgestellt, daß Polyethylenglykol und tatsächlich sogar Polyethylenglykol mit einem Schmelzpunkt oder einer Glastemperatur von unter 70°C ein ausgezeichnetes thermoplastisches Bindemittel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren ist und keine der von WO 99/21419 nahegelegten Nachteile hat, oder von denen man erwarten könnte, daß sie aus dem niedrigen Schmelzpunkt oder der niedrigen Glasübergangstemperatur resultieren. Tatsächlich erlaubt die Verwendung eines Polyethylenglykols mit einem Schmelzpunkt oder einer Glastemperatur von ca. 50 bis ca. 80°C bei Verwendung mit einer niedrigschmelzenden Agrochemikalie wie lambda-Cyhalothrin die Bildung einer Schmelze mit relativ

geringer Temperatur mit entsprechenden Kosteneinsparungen in der gewerblichen Produktion. Solche relative niedrigen Schmelztemperaturen sind auch sehr wünschenswert, wenn die Agrochemikalie eine Neigung zum Abbau bei höheren Temperaturen besitzt. So hat lambda-Cyhalothrin eine Tendenz, bei Temperaturen von mehr als 100°C abzubauen, und Schmelztemperaturen im Bereich von ca. 50 bis ca. 90°C sind deshalb sehr geeignet. Trotz der niedrigen Schmelztemperatur haben wir festgestellt, daß sich die so gebildeten Knöpfe leicht vom Substrat ablösen, auf dem sie abgeschieden werden, und beim Erwärmen auf 50°C nicht-klebrig bleiben. Man wird jedoch einsehen, daß das thermoplastische Bindemittel bei Umgebungstemperaturen fest sein muß und deshalb einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von mehr als 35°C haben muß. Es ist wünschenswert, daß das thermoplastische Bindemittel einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von mehr als 40°C und bevorzugt mehr als 50°C hat.

[0021] Insgesamt kann das thermoplastische Bindemittel zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung deshalb einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 200°C und bevorzugt von 50 bis 200°C haben, während die besonderen Vorzüge der vorliegenden Erfindung am offensichtlichsten sind, wenn das thermoplastische Bindemittel einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von 50 bis 80°C hat.

[0022] Besonders geeignete thermoplastische Bindemittel dafür schließen Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von ca. 3400 bis ca. 10 000 ein (entsprechend einem Schmelzpunkt oder einer Glastemperatur von 55 bis 65°C), wobei ein Molekulargewicht von ca. 8000 (Schmelzpunkt oder Glastemperatur von 62°C) besonders bevorzugt ist. Polyethylenglykol ist besonders kompatibel mit Polyethylenglykolfettsäureestern, die als Lösungsmittel für die Agrochemikalie verwendet werden.

[0023] Weitere thermoplastische Bindemittel, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, schließen polyethoxylierte Fettsäuren und Alkohole, Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere, polyethoxylierte Alkylphenole und langkettige Fettsäuren wie Stearinsäure (Schmelzpunkt oder Glasübergangstemperatur 67°C) ein.

[0024] In geeigneter Weise ist das thermoplastische Bindemittel der vorliegenden Erfindung wie in Anspruch 5 definiert.

[0025] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Schmelze zu Briketts oder "Knöpfen" geformt, indem sie in einem ersten Schritt in Tropfen zerteilt wird und diese Tropfen durch Abkühlen in einem zweiten Schritt verfestigt werden. Das Brikettieren erfolgt in geeigneter Weise durch Leiten der viskosen Schmelze durch eine oder mehrere Öffnungen, aber jedes Verfahren zur Zerteilung der Schmelze in Tröpfchen kann verwendet werden. Geeignete Verfahren zum Erreichen dieses Brikettierungsprozesses sind fachbekannt, und Beispiele werden in WO 99/21419 und darin eingeschlossenen Verweisen beschrieben. Geeignete Ausrüstung ist kommerziell erhältlich. Eine zweckmäßige und handelsübliche Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Brikettierungsprozesses ist der von Sandvik Process Systems GmbH gelieferte Rotoformer. Andere Verfahren zur Zerteilung der Schmelze in Tropfen im ersten Schritt werden den Fachleuten einfallen und schließen zum Beispiel Zylindersiebtechniken ein.

[0026] In einem typischen Verfahren im kleinen Maßstab zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird eine Agrochemikalie wie lambda-Cyhalothrin (11,2% G/G) nach Bedarf vorgeschmolzen und in eine Mischung gegeben, die EMEREST 2634 (20% G/G – PEG-300-Monopelargonat) als Lösungsmittel und TERGITOL XD (1,0% G/G) als Tensid umfaßt. Die Schmelze wird gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Schließlich werden das Polyethylenglykol (65,7% G/G, Molekulargewicht 8000) als thermoplastisches Bindemittel, Zitronensäure (2,0% G/G) nach Bedarf als Ansäuerungsmittel und nach Wunsch ein Farbstoff (0,1% G/G, Waxolinblau) zur Bildung der Schmelzformulierung hinzugegeben. Ca. 20 l des Schmelzenmaterials werden in ein auf 75°C gehaltenes Haltegefäß gegeben. Die Schmelze wird zur Bildung von Knöpfen auf einem von Sandvik Process Systems hergestellten Rotorformer unter den folgenden Bedingungen verarbeitet: Bandgeschwindigkeit: 19 m/min, Siebabstand: 5 mm, Lochgröße: 1,2 mm, Einlaßtemperatur: 59°C. Dies erzeugt Knöpfe mit den folgenden Eigenschaften: Durchmesser: 3,6 mm, Gewicht: 9 mg. Die verwendete Schmelztemperatur wird von der Natur der Agrochemikalie und des thermoplastischen Bindemittels abhängen. Man wird einsehen, daß der Schmelzpunkt oder die Glastemperatur des thermoplastischen Bindemittels durch Gegenwart der Agrochemikalie, des Lösungsmittels und anderer Additive, falls vorhanden, reduziert werden kann. Die Auswahl der Schmelztemperatur für ein gegebenes System ist jedoch eine Angelegenheit routinemäßiger Optimierung. Schmelztemperaturen werden typischerweise von 55 bis 120°C und insbesondere von ca. 65 bis 80°C reichen, wenn Polyethylenglykol als thermoplastisches Bindemittel verwendet wird. Wie oben deutlich angegeben wurden, können bei diesen Temperaturen sogar hochschmelzende Agrochemikalien entweder in Form einer homogenen Lösung in der Schmelze oder als inhomogene Dispersion verarbeitet werden; es ist bevorzugt, daß die Schmelztemperatur der vorliegenden Erfindung wie in Anspruch 9 definiert ist.

[0027] Herkömmliche Additive können in der erfindungsgemäßen Formulierung eingeschlossen werden mit der Maßgabe, daß sie kompatibel mit den anderen Komponenten der Schmelze sind. Insbesondere kann es wünschenswert sein, ein Tensid oder Dispergiermittel einzuschließen, um die Auflösung oder Dispergierung des festen Knopfes in Wasser zu unterstürzen und die so gebildete wäßrige Emulsion oder Dispersion zu stabilisieren. Hilfsstoffe können auch hinzugegeben werden, deren Hauptzweck die Verbesserung der biologischen Wirksamkeit der Agrochemikalie ist. Viele geeignete Benetzungsmittel, Dispergiermittel und Hilfsstoffe sind fachbekannt. Bevorzugte Tenside schließen TERGITOL XD (Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymer), LUBROL 17A17 (Fettalkoholethoxylat), MORWET D425 (sulfoniertes Alkylnaphthalin-Formaldehyd-Kondensat, Natriumsalz) und EMPICOL LZ (Natriumlaurylsulfat) ein.

[0028] Andere typische Additive schließen wasserlösliche oder -dispergierbare Füllstoffe, Farben und Stabilisatoren wie Antioxidationsmittel und Lichtstabilisatoren ein. Es kann Vorteile bei der Verwendung von Additiven geben, die selbst bei der Schmelztemperatur geschmolzen sind oder ansonsten in der Schmelze löslich sind, wodurch ein homogenes Schmelzsystem gebildet wird. Dies ist jedoch kein wesentliches Merkmal der Erfindung, und Additive wie dispergierbare Füllstoffe können verwendet werden, die als feinverteilter Feststoff in der Schmelze dispergiert sind und damit zum resultierenden festen Produkt führen. Solche Füllstoffe werden gewöhnlich eher dispergierbar als löslich in Wasser sein, sobald das resultierende feste Produkt in Wasser gegeben wird.

[0029] Für gewisse Anwendungen kann tatsächlich eine kontrollierte Kristallisation einer niedrigschmelzenden Agrochemikalie wünschenswert sein. Falls zum Beispiel ein Insektizid wie lambda-Cyhalothrin für die schützende Anwendung auf Oberflächen wie Wänden und Einrichtungen verwendet werden soll, so hilft die Gegenwart kleiner Kristalle von lambda-Cyhalothrin in Kombination mit einem Füllstoff dem Produkt, an festen Oberflächen anzuhaften, und begrenzt die Absorption in eine poröse Oberfläche hinein. Auf diese Weise kann eine langfristige Oberflächenaktivität über einen Zeitraum von Monaten aufrechterhalten werden. Wir glauben, daß die Verwendung eines Füllstoffs eine begrenzte, aber wirksame Kristallisation fördert, während das gesamte Verfahren der Erfindung eine übermäßige Kristallisation verhindert, die die Dispergierbarkeit der Knöpfe in Wasser beschränken würde.

[0030] Nach Wunsch kann die Dispergierbarkeit des Knopfes in Wasser durch Einschließen eines Gaserzeugers und eines sauren Mediums erhöht werden. Typische Gaserzeuger schließen eine Alkalimetallbicarbonat in Gegenwart eines sauren Mediums wie Zitronensäure ein. Solche Systeme sind stabil in der Schmelze, aber erzeugen Kohlendioxid in Gegenwart von Wasser, wodurch die Dispergierbarkeit des Knopfes unterstützt wird.

[0031] Für die Mehrzahl der Anwendungen werden die Knöpfe in Wasser in einem Sprühtank gelöst und unter Verwendung herkömmlicher Sprühausrüstung ausgebracht werden. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt und schließt Knöpfe mit kontrollierter Freisetzung ein, die direkt auf den Boden oder zum Beispiel auf ein Reisfeld ausgebracht oder breit gesät werden. Allgemein wird das für solche Anwendungen verwendete thermoplastische Bindemittel eine viel niedrigere Wasserlöslichkeit haben, typischerweise verbunden mit einem höherem Molekulargewicht. Bei solchen Anwendungen diffundiert die Agrochemikalie langsam aus dem verkapselnden thermoplastischen Bindemittel unter der Wirkung von Wasser in der Umgebung.

[0032] Anwendungen für langsam dispergierende Knöpfe schließen zum Beispiel auf den Boden ausgebrachte Insektizide und das breite Aussäen von Knöpfen ein, die ein Anziehungsmittel für Schädlinge in Kombination mit einer gegen diesen Schädling wirksamen Agrochemikalie enthalten.

[0033] Die vorliegende Erfindung kann zur Bildung von Knöpfen verwendet werden, die Saatgut und ein agrochemisches Schutzmittel für das Saatgut wie Thiamethoxam enthalten. Für ein solches Verfahren sollte die Schmelztemperatur ausreichend niedrig sein, so daß die Lebensfähigkeit des Saatguts nicht beeinträchtigt wird. Es ist zum Beispiel möglich, Polyethylenglykol als thermoplastisches Bindemittel für solche Anwendungen zu verwenden. Wir haben festgestellt, daß die Gegenwart des Lösungsmittels weitere und erwartete Vorteile in solchen Systemen liefert. So werden in Gegenwart des Lösungsmittels wohlgeformte und regelmäßig geformte Knöpfe erzeugt, während in Abwesenheit von Lösungsmittel eine Tendenz des Knopfes besteht, sich vom Substrat "spiralig einzurollen", auf dem er abgeschieden wird. Das Lösungsmittel kann auch bei der Trennung des Knopfes von dem Blech helfen, auf dem er abgeschieden wird. Wir haben ebenfalls festgestellt, daß das Saatgut in Gegenwart von Lösungsmittel dazu neigt, an der Kante des Knopfes aufgenommen zu werden, wodurch der Zugang von Feuchtigkeit zur Keimung erlaubt wird. Wir haben festgestellt, daß eine langkettige Fettsäure wie Stearinsäure ein besonders geeignetes thermoplastisches Bindemittel zur Verwendung mit Samen ist und keine signifikante Verzögerung der Keimung zeigt. Flüssiges Paraffin ist ein Beispiel für ein geeignetes Lösungsmittel zur Verwendung mit Stearinsäure. Nach Wunsch kann das Saatgut mit einem Füllstoff zur Verbesserung der Haftung zwischen dem Saatgut und dem thermoplas-

tischen Bindemittelmaterial, das den Knopf bildet, überzogen werden. Ein weiterer Vorzug besteht darin, daß das erfindungsgemäße Verfahren wie in Anspruch 15 definiert ist, und noch ein weiterer Vorzug ist derjenige, wonach das thermoplastische Bindemittel wie in Anspruch 16 definiert ist.

[0034] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, in denen alle Teile und Prozentangaben gewichtsbezogen sind, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

[0035] Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (30,4 g, Molekulargewicht 8000 – das thermoplastische Bindemittel) wurde zu einer Schmelze gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (5,6 g), N-Octylpyrrolidon (10,0 g – das Lösungsmittel), TERGITOL XD (0,5 g, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer – ein nichtionisches Tensid), LUBROL 17A17 (2,5 g, Fettalkoholethoxylat – Hilfsstoff) und Zitronensäure (1,0 g – Ansäuerungsmittel) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde zur Abscheidung von Tropfen der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl verwendet. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5–6 mm, ließ man auf Raumtemperatur zur Bildung von Knöpfen abkühlen, löste sie vom Metallblech und lagerte sie in einem PET-Behälter.

[0036] Die Dispergierungszeit der Knöpfe in Wasser wurde durch einen Standardtest wie folgt gemessen:

Standardtest für Dispergierungszeit

[0037] Die Dispergierungszeit des Feststoffs wurde gemessen durch Einwerfen von drei Knöpfen in ein mit Leitungswasser von 20 ± 1°C gefülltes Siederöhrchen (mit den ungefähren Abmessungen 8 Zoll × 1 Zoll mit einem wasserdichten Stopfen), wobei ein Leerraum von 0,5 bis 0,75 Zoll im Röhrchen verblieb. Das Röhrchen wurde langsam umgedreht, so daß sich die Knöpfe nicht auf dem Boden des Röhrchen absetzen konnten, aber unter dem Einfluß der Schwerkraft durch das Medium absinken konnten. Die Zeit für die völlige Dispergierung der Knöpfe wurde notiert.

[0038] Gemäß Messung durch das oben angegebene Standardtestverfahren betrug die Dispergierungszeit einer Knopfprobe (mit den Abmessungen 5–6 mm Durchmesser, 1–2 mm Wölbungshöhe) ca. 6 Minuten.

[0039] Die mittlere Tröpfchengröße (D 4,3) der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion betrug 2,7 µm, wobei 91% der Tröpfchen weniger als 7 µm waren, bei Messung unter Verwendung eines Malvern Mastersizer S.

[0040] Kein Anbacken oder Klebrigkeit wurde beobachtet, wenn 10 g dieser Knöpfe in einem PET-Behälter für 17 Stunden in einem auf 45°C gehaltenen Ofen gelagert und dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen wurden.

[0041] Die Knöpfe wurden in Wasser dispergiert, und die resultierende Emulsion zeigte eine ausgezeichnete biologische Wirksamkeit bei Untersuchung gegen standardmäßige Insektenarten.

[0042] Die Dispergierungszeit dieser Knöpfe in Wasser und die mittlere Tröpfchengröße der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion veränderten sich nicht nach Lagerung bei Raumtemperatur für 5 Monate. Eine Untersuchung der gealterten Knöpfe unter dem optischen Mikroskop zeigte keinen Hinweis auf Kristallisation des Wirkstoffs. Die Lagerung wurde für weitere 5 Monate fortgesetzt, worauf es noch immer kein Anzeichen für Kristallisation gab.

Vergleich 1

[0043] Das in Beispiel 1 beschriebene Formulierungsverfahren wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß das Lösungsmittel (N-Octylpyrrolidon) ausgelassen und gegen eine höhere (äquivalente) Beladung von PEG 8000 ersetzt wurde.

[0044] Die resultierenden Knöpfe hatten sehr ähnliche Anfangseigenschaften gegenüber den in Beispiel 1 beschrieben. Jedoch zeigten die Knöpfe nach nur 10 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur einen Hinweis auf Kristallisation des Wirkstoff, begleitet von einer signifikanten Abnahme der Dispergierbarkeit in Wasser.

Beispiel 2

[0045] Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (32,9 g, Molekulargewicht 8000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (5,6 g), EMEREST 2634 (10,0 g, PEG-300-Monopelargonat) als Lösungsmittel, TERGITOL XD (0,5 g, ein nichtionisches Tensid) und Zitronensäure (1,0 g) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5–6 mm, wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert.

[0046] Die Dispergierungszeit in Wasser gemäß Messung durch den Standardtest für eine Knopfprobe mit 5–6 mm betrug ca. 5,5 Minuten.

[0047] Die mittlere Tröpfchengröße (D 4,3) der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion betrug 0,86 µm, wobei 100% der Tröpfchen weniger als 5 µm waren, bei Messung unter Verwendung eines Malvern Mastersizer S.

[0048] Kein Anbacken oder Klebrigkeit wurde beobachtet, wenn 10 g dieser Knöpfe in einem PET-Behälter für 17 Stunden in einem auf 45°C gehaltenen Ofen gelagert und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen wurden.

[0049] Die Knöpfe wurden in Wasser dispergiert, und die resultierende Emulsion zeigte eine ausgezeichnete biologische Wirksamkeit bei Untersuchung gegen standardmäßige Insektenarten.

[0050] Die Dispergierungszeit dieser Knöpfe in Wasser und die mittlere Tröpfchengröße der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion veränderten sich nicht nach Lagerung bei Raumtemperatur für 5 Monate. Eine Untersuchung der gealterten Knöpfe unter dem optischen Mikroskop zeigte keinen Hinweis auf Kristallisation des Wirkstoffs. Eine Untersuchung der Knöpfe unter Verwendung eines Infrarot-Mikroskops zeigte, daß der Wirkstoff vollständig innerhalb der Knöpfe enthalten war und daß die äußere Oberfläche der Knöpfe frei von Wirkstoff war.

Beispiel 3

[0051] Vorgeschmolzenes Polymer SYNPERONIC PE F127 (6,7 g, ethoxyliertes Polypropylenoxid-Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymer, Molekulargewicht 12 000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (1,1 g), N-Methylpyrrolidon (2,0 g) und Zitronensäure (0,2 g) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm, wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert. Die Knöpfe dispergierten leicht in Wasser. Keine Kristallisation wurde nach 10 Monaten Lagerung beobachtet.

Beispiel 4

[0052] Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (2,0 g, Molekulargewicht 6000) und SYNPERONIC PE F127 (4,0 g), die zusammen ein gemischtes thermoplastisches Bindemittelsystem bildeten, wurden zu einer Mischung gegeben, die Azoxystrobin (2,5 g), N-Methylpyrrolidon (0,5 g) und TERGITOL XD (1,0 g) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm, wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert.

[0053] Die Knöpfe dispergierten relativ langsam in Wasser.

Beispiel 5

[0054] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung einer Mischung aus zwei Agrochemikalien. Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (6,3 g, Molekulargewicht 8000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (0,6 g), EMEREST 2634 (1,0 g), TERGITOL XD (0,1 g) und Zitronensäure (0,2 g) umfaßte. Die Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Primicarb (1,8 g) wurde zugemischt, und eine klare Schmelze wurde erhalten. Eine Tropfpipette wurde zur Abscheidung von Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl verwendet. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm, wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert. Die Knöpfe dispergierten in Wasser ohne Rückstand.

Beispiel 6

[0055] Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (3,4 g, Molekulargewicht 8000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes Tefluthrin (0,55 g, EMEREST 2634 (1,0 g, PEG-300-Monopelargonat) und TERGITOL XD (0,05 g, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm, wurden zur Bildung von Knöpfen auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, die vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert wurden.

[0056] Die Knöpfe waren wasserdispergierbar. Die mittlere Tröpfchengröße (D 4,3) der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion betrug 2,75 µm, wobei 87% der Tröpfchen weniger als 5 µm waren, bei Messung unter Verwendung eines Malvern Mastersizer S. Die ausgezeichnete Tröpfchengrößenverteilung zeigt, daß keine Kristallisation des Tefluthrin erfolgt war.

Beispiel 7

[0057] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung einer reduzierten Menge von Lösungsmittel, so daß lambda-Cyhalothrin eine übersättigte Lösung bil-

det (vergleiche Beispiel 2). Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (35,4 g, Molekulargewicht 8000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (5,6 g), EMEREST 2634 (7,5 g, PEG-300-Monopelargonat), TERGITOL XD (0,5 g) und Zitronensäure (1,0 g) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5–6 mm, wurden auf Raumtemperatur zur Bildung von Knöpfen abkühlen gelassen, die vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter bei RT für 11 Monate gelagert wurden. Nach der Lagerung dispergierten die Knöpfe leicht in Wasser. Die mittlere Tröpfchengröße (D 4,3) der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion betrug 0,8 µm, wobei 98% der Tröpfchen weniger als 5 µm waren, bei Messung unter Verwendung eines Malvern Mastersizer S. Trotz der Verwendung einer reduzierten Menge von Lösungsmittel zeigt die ausgezeichnete Tröpfchengrößenverteilung, daß keine Kristallisation erfolgt war.

Beispiel 8

[0058] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung einer hohen Beladung von Agrochemikalie (20 Gew.-% lambda-Cyhalothrin im fertigen Knopf im Vergleich mit 10 Gew.-% in den Beispielen 2 und 7). Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (57,0 g, Molekulargewicht 8000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (20 g), EMEREST 2634 (20,0 g, PEG-300-Monoperlargonat), TERGITOL XD (1,0 g) und Zitronensäure (2,0 g) umfaßte. Die fertige Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5–6 mm, wurden auf Raumtemperatur zur Bildung von Knöpfen abkühlen gelassen, die vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter für 10 Monate gelagert wurden.

[0059] Nach der Lagerung dispergierten die Knöpfe leicht in Wasser, und die mittlere Tröpfchengröße (D 4,3) der resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsion betrug 1,2 µm, wobei 100% der Tröpfchen weniger als 5 µm waren, bei Messung unter Verwendung eines Malvern Mastersizer S.

Beispiel 9

[0060] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung eines Füllstoffs in der Zusammensetzung. Vorgeschmolzenes Polyethylenglykol (65,8 g, Molekulargewicht 8000) wurde zu einer Mischung gegeben, die vorgeschmolzenes lambda-Cyhalothrin (11,2 g) N-Methylpyrrolidon (5,0 g), TERGITOL XD (1,0 g) und Zitronensäure (2,0 g) umfaßte. Die Mischung wurde gut gemischt und auf einer Temperatur zwischen 65 und 70°C gehalten. Kieselerdepulver (7,5 g, Degussa FK320) und Kaolin (7,5 g) wurden dann in die Schmelze eingerührt und sorgfältig vermischt, um eine homogene Dispersion zu ergeben. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus der Schmelze auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Die Tropfen, typischerweise mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm, wurden auf Raumtemperatur zur Bildung von Knöpfen abkühlen gelassen, die vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert wurden.

[0061] Die Knöpfe dispergierten leicht in Wasser unter Erzeugung einer Dispersion, die zum Besprühen von sowohl unlasierten Keramikfliesen als auch ausgewachsenen deutschen Schaben verwendet wurde.

Beispiel 10

[0062] Methyloleat (20,0 g) wurde zu vorgeschmolzenem Polyethylenglykol (68,0 g, Molekulargewicht 8000) gegeben. Thiamethoxam (12,0 g) wurde zur Schmelze gegeben, eingemischt und die Temperatur der Schmelze zwischen 65 und 70°C gehalten, bis eine klare Flüssigkeit gebildet war. Eine Tropfpipette wurde verwendet, um Tropfen aus dieser Schmelze auf Samen (Kohl, Salat und Tomate), die in einer Reihe angeordnet waren, auf einem Blech aus rostfreiem Stahl abzuscheiden. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur enthielt der resultierende Knopf das Saatgut asymmetrisch, so daß das Saatgut auf einer Seite der Halbkugel eingebettet war. Das überzogene Saatgut wurde vom Metallblech abgelöst und in einem PET-Behälter gelagert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer festen Formulierung einer Agrochemikalie, welches das Bilden einer Schmelze, die wenigstens eine Agrochemikalie und wenigstens ein thermoplastisches Bindemittel mit einem Schmelzpunkt oder einer Glastemperatur von mehr als 35°C enthält, das Brikettieren der Schmelze durch deren Unterteilung in Tropfen in einem ersten Schritt und das Verfestigen dieser Tropfen durch Abkühlen in einem zweiten Schritt umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schmelze zusätzlich ein flüssiges, nicht-flüchtiges Lösungsmittel für die Agrochemikalie umfaßt, worin das Lösungsmittel ein Phosphatester, ein Propylencarbonat, ein Phthalat, ein Methylester einer Fettsäure, ein Polypropylenglycol, ein Polystyrolglycolfettsäureester, ein ethoxylierter Fettsäuremethylester, Polyethylenglycolfettsäureester, ein N-Alkylpyrrolidon oder flüssiges Paraffin ist, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittel nicht Polypropylenglycol ist, außer wenn das thermoplastische Bindemittel Polyethylenglycol ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das thermoplastische Bindemittel einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von mehr als 50°C hat.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, worin das thermoplastische Bindemittel einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von 40 bis 200°C hat.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, worin das thermoplastische Bindemittel einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur von 50 bis 80°C hat.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das thermoplastische Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, ein Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und einem Vinylester, ein Copolymer aus Vinylacetat und Crotonsäure, teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly(hydroxyalkylacrylat), Poly(hydroxyalkylmethacrylat), Polyacrylat, Polymethacrylat, Copolymere aus Methylmethacrylat und Acrylsäure, Celluloseether, Hydroxyalkylcellulose, Cellulosephthalat, ein Mannan, ein Polyethylenglycol, eine polyethoxylierte Fettsäure, ein polyethoxylierter Fettalkohol, ein Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymer, ein polyethoxyliertes Alkylphenol oder eine langkettige Fettsäure ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, worin das thermoplastische Bindemittel Polyethylenglycol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht im Bereich von circa 3.400 bis circa 10.000 ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, worin das Lösungsmittel ein Polythylenglycolfettsäureester mit einer Fettsäurealkyl-Kettenlänge von 6 bis 25 und einem Polyethylenglycol-Molekulargewicht von 100 bis 500 ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin das thermoplastische Bindemittel Polyethylenglycol ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Schmelztemperatur 55 bis 120°C ist.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Agrochemikalie einen Schmelzpunkt von unter 120°C hat.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, worin die Agrochemikalie eine geringe Wasserlöslichkeit hat.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, worin die Agrochemikalie Tefluthrin, Lambda-Cyhalothrin, Pirimicarb, Azoxystrobin, Picoxystrobin oder Tralkoxydim ist.

13. Verfahren gemäß Anspruch 9, worin die Agrochemikalie einen Schmelzpunkt von über 120°C hat und in der Schmelze löslich oder dispergierbar ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, worin die Agrochemikalie Thiamethoxam ist.

15. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die feste Formulierung Saatgut enthält und die Agrochemikalie ein Schutzmittel für das Saatgut ist.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, worin das thermoplastische Bindemittel eine langkettige Fettsäure ist und das Lösungsmittel flüssiges Paraffin ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen