



PATENTSCHRIFT 141 462

Ausschließungspatent

Ertelt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	141 462	-	(44)	07.05.80	3(51)	B 01 J 13/02
(21)	AP B 01 J / 210 823		(22)	05.02.79		
(31)	P 28 05 106.1		(32)	07.02.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Frensch, Heinz, Dr.; Heinrich, Rudolf, Dr.; Albrecht, Konrad, Dr. DE

(73) Hoechst AG, Frankfurt/Main, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Mikrokapseln aus Polyvinylalkohol und Verfahren zu deren Herstellung

(57) Flüssiges, wasserunlösliches Füllgut enthaltende Mikrokapseln mit Kapselhüllen aus wasserlöslichem, durch Teilverseifung von Polyvinylacetat erhaltenem Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol-%, sowie Verfahren zu deren Herstellung durch Umhüllung der flüssigen, wasserunlöslichen Substanzen, Substanzgemische oder Substanzlösungen, indem man die flüssige, wasserunlösliche Phase in einer wäßrigen Polyvinylalkohol-lösung dispergiert und die Dispersion anschließend durch Wasserentzug in ein pulverförmiges Kapselprodukt überführt.

210 823

-1-

Mikrokapseln aus Polyvinylalkohol und Verfahren zu deren Herstellung

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

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.

210 823

- 2 -

26. 4. 1979

54 788 18

mittel 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 20 27 819). Die dabei entstehenden Mikrokapseln sind jedoch in Wasser stabil und geben ihr Füllgut nur langsam ab.

Weiterhin ist in der DE-OS 21 03 528 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 Mikrokapselformulierungen 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 Zellulosederivate vorgeschlagen. Mit Ausnahme der aus verschiedenen Zellulosederivaten erhaltbaren Produkte sind alle in kaltem Wasser schwer löslich oder gar unlöslich. Aber auch die aus Hydroxymethyl-, Hydroxyäthyl-, Carboxymethyl- oder Methylzellulosederivaten 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 Ausbringgeräten.

Ziel der Erfindung

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 Emul-

sionskonzentraté 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.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand 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 anwendungsgerechter 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 aus wasserlöslichem Polyvinylalkohol bestehen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln durch Umhüllung von flüssigen, wasserunlöslichen Substanzen, Substanzgemischen und Substanzlösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die flüssige, wasserunlösliche Phase in einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung 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 Lufttrittstemperaturen von 120 bis 150 °C.

Es können aber auch andere geeignete Wasserentzugsmethoden angewandt werden. Die resultierenden trockenen, pulverförmigen und gut rieselfähigen Mikrokapselprodukte lassen sich erfindungsgemäß in Wasser gut redispergieren, 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 infrage. 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 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. Xylole, 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 besteht erfindungsgemäß aus einer Polyvinylalkohollösung, insbesondere mit Gehalten von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines durch Teilverseifung von Polyvinylacetat hergestellten Polyvinylalkohols (PVA) mit einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol-% und einer Viskosität von 2 bis 18 cP (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung bei 20 °C, entspr. DIN 53 015). Vorzugsweise verwendet man teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 83 bis 88 Mol-% und niedriger Viskosität, insbesondere von 3 bis 5 cP. 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

2 1 0 8 2 3

- 8 -

26. 4. 1979

54 788 18

bedingt sein kann. So kann z. B. durch die Einwirkung 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 - 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 Polyvinylalkohol-Lösung, die ggf. weitere Zusatzstoffe enthalten kann, zunächst vormischt. Der Anteil der wasserunlöslichen Phase kann dabei 20 - 80, vorzugsweise 40 - 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 Intensivrührer oder auch röhrenförmige Reaktoren mit den dafür geeigneten Röhreinheiten 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 erfindungsgemäßen Wasserentzug durch Sprühtrocknung ausschließlich kapselförmige 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 etwa 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 3-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 50 °C im wesentlichen unverändert sind.

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 infrage, 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, Carbendazin, 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.

Ausführungsbeispiele

Das Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

140 g eines durch Teilverseifung von Polyvinylacetat hergestellten Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 3 cP (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 ^{+) in 85 g Methylnaphthalin zugegeben. Die Mischung wird 2 Minuten in einem Intensivrührgerät des Typs [Ⓢ] Ultra-Turrax T 45 bei ca. 5000 Upm}

dispergiert und danach zum Wasserentzug in einen Labor-Zerstäubungstrockner mit einer Verdampfungsleistung von 3 kg/h über eine Zerstäuberdüse eingebracht. Die Zerstäubung erfolgt bei einem Druck von 3 atü. Die Lufteingangstemperatur liegt zwischen 145 °C und 148 °C, die Ablufttemperatur vor dem Zyklon bei 50 °C 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 - 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.-%.

+¹) Pyrazophos = 2-(0,0-Diäthylthiono-phosphoryl)-5-methyl-6-carbäthoxy-pyrazolo-[1,5a]-pyrimidin

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⁺¹) in 120 g Methylnaphthalin dispergiert. Nach der Zerstäubungstrocknung der Dispersion analog Beispiel 1 werden 410 g eines trockenen, gut rieselfähigen Mikrokapselpulvers mit einer Partikelgröße von 1 - 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.-%.

+¹) Endosulfan = 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,9a-tetrahydro-6,9-methano-2,4,3-benzo-dioxathiepin-3-oxid

Beispiel 3

240 g eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 4 cP (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 ^{+) 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 $\leq 0,5$ Gew.-%.}

^{+) Dinosebacetat = 2-sec.-Butyl-4,6-dinitro-phenylacetat}

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 ^{+) in 100 g Methylnaphthalin 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 $\leq 0,5$ Gew.-%.}

^{+) Triazophos = O,O-Diäthyl-(1-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl)-thionosphat}

210 823

- 14 -

26. 4. 1979

54 788 18

Erfindungsanspruch

1. Flüssiges, wasserunlösliches Füllgut enthaltende Mikro kapseln, gekennzeichnet dadurch, daß die Kapselhüllen aus wasserlöslichem Polyvinylalkohol bestehen.
2. Mikro kapseln nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kapselhüllen aus einem durch Teilverseifung von Polyvinylacetat erhaltenen Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol.-% und einer Viskosität von 2 bis 18 cP (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung bei 20 °C) bestehen.
3. Mikro kapseln nach Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Kapselhüllen aus Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 83 bis 88 Mol.-% und einer Viskosität von 3 bis 5 cP (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung bei 20 °C) bestehen.
4. Mikro kapseln nach Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß sie, bezogen auf Polyvinylalkohol, zusätzlich 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Polyäthylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan enthalten.
5. Mikro kapseln nach Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Kapseldurchmesser 1 bis 20 μ m beträgt.
6. Mikro kapseln nach Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß sie als flüssiges Füllgut wasserunlösliche Substanzen, Substanzgemische oder Substanzlösungen

enthalten.

7. Mikrokapseln nach Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß sie zusätzlich Emulgiermittel, Netzmittel und/oder Dispergiermittel enthalten.
8. Mikrokapseln nach Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil an Füllgut 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% beträgt.
9. Mikrokapseln nach Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Füllgut einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten.
10. Verwendung von Mikrokapseln nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß man sie als Schädlingsbekämpfungsmittel einsetzt.
11. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln gemäß Punkten 1 bis 9 durch Umhüllung von flüssigen, wasserunlöslichen Substanzen, Substanzgemischen oder Substanzlösungen, gekennzeichnet dadurch, daß man die flüssige, wasserunlösliche Phase in einer wäßrigen Polyvinylalkohollösung dispergiert und die Dispersion anschließend durch Wasserentzug in ein pulverförmiges Kapselprodukt überführt.
12. Verfahren nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Polyvinylalkohollösung 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eines durch Teilverseifung von Polyvinylacetat erhaltenen Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 72 bis 99 Mol.-% und einer

Viskosität von 2 bis 18 cP (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung bei 20 °C) enthält.

13. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyvinylalkohol einen Hydrolysegrad von 83 bis 88 Mol.-% und eine Viskosität von 3 bis 5 cP (gemessen in 4%iger wäßriger Lösung bei 20 °C) besitzt.
14. Verfahren nach Punkt 11 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Polyvinylalkohollösung zusätzlich, bezogen auf Polyvinylalkohol, 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Polyäthylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan enthält.
15. Verfahren nach Punkt 11 bis 14, gekennzeichnet, dadurch, daß die wasserunlösliche Phase und/oder die wäßrige Polyvinylalkohollösung zusätzlich Netzmittel, Dispergiermittel und/oder Emulgiermittel enthalten.
16. Verfahren nach Punkt 11 bis 15, gekennzeichnet dadurch, daß die wasserunlösliche Phase einen oder mehrere pestizide Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Lösungsmittel enthält.
17. Verfahren nach Punkt 11 bis 16, gekennzeichnet dadurch, daß in der Dispersion der Anteil der wasserunlöslichen Phase 20 bis 80 Vol.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Vol.-% beträgt.
18. Verfahren nach Punkten 11 bis 17, gekennzeichnet dadurch, daß man die Dispergierung bei Temperaturen von 10 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 60 °C durchführt.

210 823

- 17 -

26. 4. 1979

54 788 18

19. Verfahren nach Punkten 11 bis 18, gekennzeichnet dadurch, daß die Siedetemperatur der wasserunlöslichen Phase über der des Wassers liegt und der Wasserentzug durch Sprühtrocknung erfolgt.
20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß die Sprühtrocknung bei Lufttemperatur von 120 bis 150 °C, gegebenenfalls unter Zusatz von hochdisperser Kieselsäure erfolgt.