



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1591 47

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) B 01 J 13/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 J/ 2303 723  
(31) P3020781.9

(22) 28.05.81  
(32) 31.05.80

(44) 23.02.83  
(33) DE

(71) siehe (73)  
(72) HEINRICH, RUDOLF, DR.; FRENSCH, HEINZ, DR.; ALBRECHT, KONRAD, DR.; DE;  
(73) HOECHST AG, FRANKFURT/MAIN; DE;  
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

(54) DRUCKBESTAENDIGE MIKROKAPSELN MIT EINER POLYAMID-AUSSENHUELLE UND EINER DURCH  
POLYURETHAN-POLYHARNSTOFF STRUKTURIERTEN INNENMASSEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Die Erfindung betrifft druckbeständige Mikrokapseln mit einer aus Polyamid bestehenden Außenhülle und einer durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierten Innenmasse, welche eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase und gegebenenfalls Wirkstoffe, vorzugsweise pestizide Wirkstoffe, enthält. Ziel der Erfindung ist die Überwindung bekannter Nachteile von Mikrokapseln mit Polyamidaußenhüllen. Erfindungsaufgabe ist die Bereitstellung druckbeständiger, mechanisch belastbarer Kapseln mit Polyamidaußenhülle. Erfindungsgemäß zur Verfügung gestellt wird ein Verfahren zu deren Herstellung in einer wäßrigen Dispersion durch Dispergierung einer flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren Phase, die in einem organischen Lösungsmittel das für die Polyamidbildung erforderliche di- oder polyfunktionelle Säurederivat, ein Di- oder Polyisocyanat oder dessen Gemisch mit Hydroxygruppen enthaltenden organischen Verbindungen oder ein Di- oder Polyisocyanatpräpolymeres oder ein inertes organisches aprotisches Hydrophilierungsmittel, das Wasser lösen kann, sowie die gegebenenfalls einzukapselnden Wirkstoffe, enthält, in der wäßrigen Lösung eines Schutzkolloids, die gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthält, und gleichzeitige oder nachträgliche Zumischung von wäßrigen Lösungen eines Di- oder Polyamins und säurebindender Mittel sowie Reaktion der Komponenten in der Dispersion und gegebenenfalls Isolierung der Mikrokapseln, vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Die Verwendung der Mikrokapseln erfolgt vorzugsweise im Pflanzenschutz.

230372 3

- 1 -

Berlin, 19. 10. 1981  
AP B 01 J / 230 372  
59 158 12

Druckbeständige Mikrokapseln mit Polyamid-Außenhülle und einer durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierten Innenmasse sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

---

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind neue, druckbeständige Mikrokapseln mit einer aus Polyamid bestehenden Außenhülle, die als Kernmaterial eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase und gegebenenfalls Wirkstoffe, vorzugsweise pestizide Wirkstoffe; in einer durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierten Innenmasse enthalten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Der Einsatz dieser Mikrokapseln erfolgt insbesondere im Pflanzenschutz.

#### 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. hierzu z. B. 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, Geruchs- oder Geschmacksstoffe, pharmazeutische Zubereitungen, chemische Reagenzien usw., wurde auch schon mehrfach versucht, Pflanzenschutzmittel in Mikrokapseln einzusetzen.

Von besonderer Bedeutung ist z. B. die Verkapselung von toxischen Pflanzenschutzmitteln vom Standpunkt der Hand-

19. 10. 1981

AP B 01 J / 230 372

59 158 12

230372 3 - ~~1~~ -

habungssicherheit. Ein weiterer Vorteil der Wirkstoffverkapselung liegt in der Kombinierbarkeit miteinander nicht mischbarer oder untereinander unverträglicher Wirkstoffe. Ebenso vorteilhaft kann die Wirkstoffverkapselung zur Verminderung der Geruchsbelästigung bei geruchsintensiven Wirkstoffen sein. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Verkapselung besteht darin, daß dadurch eine zeitlich und mengenmäßig gesteuerte Freigabe des Wirkstoffes zu

230372 3 -2-

erreichen ist (Depotwirkung). Durch diesen "slow release"-  
Effekt kann der Wirkstoff über einen längeren Zeitraum  
wirksam bleiben und dadurch besser genutzt, die Zahl der  
erforderlichen Applikationen eingeschränkt und damit  
5 letztlich die Gesamtmenge an aufzuwendendem Wirkstoff  
reduziert werden. Eine Verringerung der erforderlichen  
Applikationen aber bedeutet durch die bessere Nutzung  
der Wirkstoffe neben einer Verringerung des Arbeitsauf-  
wandes eine geringere Belastung der Umwelt durch Pflanzen-  
10 schutzmittelrückstände. Verbunden mit der gesteuerten  
Wirkstoff-Freisetzung resultiert auch ein besserer Schutz  
der Kulturpflanzen gegen phytotoxische Schäden.

Eine der Voraussetzungen für die praktische Nutzung diese:  
15 Technik ist die erforderliche mechanische Stabilität  
der Partikel. Mit den oben genannten Vorteilen ist z.B.  
im Pflanzenschutz aber nur dann zu rechnen, wenn die  
Wirkstoffträger bei der Feldapplikation durch Ausbring-  
geräte möglichst unbeschädigt bleiben bzw. auch bei  
20 etwaiger mechanischer Beanspruchung oder gar Beschädigung  
ihre anwendungsspezifischen Eigenschaften, insbesondere  
die Fähigkeit der langsamen Wirkstoffabgabe nicht ver-  
lieren. Die Freigabe des Wirkstoffes soll erst am Ver-  
wendungsort erfolgen, und zwar z.B. durch Diffusions-  
25 vorgänge oder langsame Zerstörung der Kapselwand. Die  
Diffusion des Kapselinhaltes kann z.B. durch die Dicke  
der Hülle bzw. der Kapselwand, durch die zusätzlich mit  
eingeschlossenen Lösungsmittel oder besonders durch die  
spezifischen Eigenschaften des die Hülle bildenden  
30 Materials beeinflusst werden. Als Wandmaterial wurden die  
verschiedensten synthetischen oder natürlichen Hochpoly-  
meren eingesetzt, so z.B. Polyurethane, Polyharnstoffe,  
Polyamide, Polyester, Polyacrylate, Polyolefine, Cellulos  
Derivate, Gelatine, Polyvinylalkohole u.a..  
35 Jedes dieser Polymeren hat seine eigenen stoffspezifische  
Kennwerte im Diffusionsverhalten sowie der chemischen  
Stabilität gegenüber bestimmten flüssigen oder gas-  
förmigen Stoffen oder Stoffgemischen.

Für eine Reihe von Wirkstoffen, so z.B. für bestimmte leichtflüchtige organische Phosphorverbindungen, sind Mikrokapseln mit einer Polyamid-Hülle von besonderem Interesse. Viele Verfahren zur Mikroverkapselung solcher oder anderer Aktivsubstanzen mit Polyamiden sind bekannt und in der Literatur beschrieben worden. Fast alle nach bereits bekannten Verfahren hergestellten Mikrokapseln mit Polyamid-Hüllen haben jedoch für den praktischen Einsatz auf dem Pflanzenschutzsektor und anderen Gebieten der Technik den Nachteil unzureichender mechanischer Stabilität. Ein weiterer Nachteil der Polyamid-Mikrokapseln besteht darin, daß die Partikel leicht sedimentieren und nur schwer redispergierbar sind. Schließlich enthalten fast alle Polyamid-Mikrokapseln neben dem Füllgut noch unerwünschte Restmengen der als Ausgangskomponenten für die Kapselbildung eingesetzten Säurechloride, die z.B. mit dem Füllgut reagieren oder anderweitig zu Störungen oder Nachteilen Anlaß geben können.

Es ist bereits bekannt, Mikrokapseln mit Polyamid-Hüllen aus Di- oder Polyaminen und Säurechloriden von di- oder polyfunktionellen Säuren durch Polykondensation herzustellen. Es ist auch bekannt, hierfür Mischpolymerisate aus Polyharnstoff-Polyamid einzusetzen.

So wird z.B. in der DE-OS 2 226 941 die Herstellung eines insektiziden Mittels beschrieben, das Mikrokapseln mit Methylparathion oder Äthylparathion als Kernmaterial in einer Umhüllung bzw. Haut aus vernetztem Polyamid-Polyharnstoff enthält, wobei die Mikrokapseln im Gemisch mit einem wässrigen Träger vorliegen oder auch durch Vakuumfiltration isoliert werden können. Die Herstellung der Mikrokapseln unter Umhüllung des in wässriger Phase tröpfchenförmig dispergierten wasserunlöslichen Kernmaterials erfolgt durch Grenzflächenkondensation komplexer Zwischenverbindungen, die unter Bildung ver-

19. 10. 1981

AP B 01 J / 230 372

59 158 12

230372 3

-5-  
-4-

netzter Polyamid-Polyharnstoff-Polykondensate reagieren, wobei der Vernetzungsgrad der Polykondensate zwischen 10 und 50 % liegt.

Die so hergestellten Polyamid-Polyharnstoff-Kapseln haben jedoch den Nachteil, daß sie sich als Dispersion beim Stehenlassen leicht von der Trägerflüssigkeit absetzen, wobei 2 oder auch 3 Schichten entstehen und die Kapseln untereinander auch leicht verkleben können. Darüber hinaus haben die Kapseln, die keine Innenstrukturen besitzen, die entscheidenden Nachteile einer nur geringen mechanischen Stabilität sowie unzureichender Druckfestigkeit, was sich z. B. bei Verwendung im Pflanzenschutz bei der Feldapplikation durch Ausbringergeräte sehr nachteilig und verlustbringend auswirken kann.

Aus der DE-OS 2 757 017 sind Mikrokapseln aus Polyurethan-Polyharnstoff mit durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierter Innenmasse bekannt. Ihre Herstellung erfolgt durch hydrolytische Vernetzung von Di- oder Polyisocyanatpräpolymeren, wobei letztere zusammen mit dem Kernmaterial als nicht wasserlösliche Phase in einer wäßrigen Phase suspendiert werden und das Kernmaterial ein Alkyl- und/oder Alkoxyalkylacetat als Lösungsmittelbestandteil enthält. Die so hergestellten Mikrokapseln besitzen zwar eine gute Druckbeständigkeit und zeigen auch gute Beständigkeiten bei mechanischen Beanspruchungen. Eine Schwäche liegt aber z. B. in dem bekannten nachteiligen Diffusionsverhalten von Mikrokapseln mit einer Polyurethan-Polyharnstoff-Außenhülle, was bei zahlreichen empfindlichen Kernmaterialien deren Verkapselung in ein derartiges Polymermaterial verbietet.

19. 10. 1981

AP B 01 J / 230 372

59 158 12

230372 3

-6-

- 4x -

### Ziel der Erfindung

Die vorliegende Erfindung hatte somit das Ziel, die bekannten Nachteile bei den wegen ihrer vorteilhaften Diffusionseigenschaften für viele Anwendungen interessanten Mikrokapseln mit Polyamidaußenhüllen zu überwinden.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, druckbeständige, mechanisch belastbare Mikro-

kapseln mit einer aus Polyamid bestehenden Außenhülle herzustellen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man druckbeständige Mikrokapseln, die eine Außenhülle aus Polyamid und eine durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierte Innenmasse besitzen und als Kernmaterial eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase und gegebenenfalls Wirkstoffe enthalten, herstellen kann, indem man eine flüssige mit Wasser nicht mischbare Phase, die in einem organischen Lösungsmittel das für die Polyamidbildung erforderliche di- oder polyfunktionelle Säurederivat, vorzugsweise Säurehalogenid, insbesondere das Säurechlorid vorzugsweise eine di- oder polyfunktionellen Carbonsäure, sowie ein durch Vernetzung mit Wasser zur Polyurethan-Polyharnstoffbildung befähigtes Di- oder Polyisocyanat oder dessen Gemisch mit Hydroxygruppen enthaltenden organischen Verbindungen, vorzugsweise Di- oder Polyolen, oder ein Di- oder Polyisocyanatpräpolymeres sowie die gegebenenfalls einzukapselnden Wirkstoffe enthält, in der wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, die gegebenenfalls auch oberflächenaktive Mittel enthält, dispergiert und der Dispersion wässrige Lösungen eines zur Polyamidbildung befähigten Di- oder Polyamins und säurebindender Mittel zumischt, wobei die wässrigen Lösungen des Di- oder Polyamins bzw. des säurebindenden Mittels der wässrigen Schutzkolloidlösung auch bei der Herstellung der Dispersion beigemischt werden können, und wobei die dispergierte und mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase ein inertes organisches aprotisches Hydrophilierungsmittel, das Wasser lösen kann, enthält und die Reaktion der Komponenten in der Dispersion vorzugsweise bei niederen Temperaturen durchgeführt wird.

Die nach erfolgter Reaktion der Komponenten gebildeten Mikrokapseln können in der resultierenden Dispersionsform verwendet oder nach üblichen Methoden, z.B. insbesondere durch Sprühtrocknung oder durch Verwendung von Entwässerungsmitteln oder durch Vakuumfiltration als trockene, rieselfähige und in Wasser leicht redis-

pergierbare Pulver isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln besitzen hohe Druckfestigkeiten und sind gegenüber den bei üblichen Verarbeitungs- bzw. Ausbringungsverfahren auftretenden mechanischen Beanspruchungen weitgehend verletzungsunempfindlich. Sie besitzen überraschenderweise eine aus Polyamid bestehende Außenhülle mit den vorteilhaften Diffusionseigenschaften von Polyamid und eine durch vernetztes Polyurethan-Polyharnstoffpolymerisat von schaumzellenartigem Erscheinungsbild strukturierte Innenmasse mit dem Kernmaterial. Der Beweis dafür, daß die Kapsel-Außenhüllen im wesentlichen aus Polyamid bestehen, läßt sich sehr einfach und überzeugend durch Löslichkeitsversuche mit solchen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen erbringen, in denen Polyamide löslich, vernetzte Polyurethan-Polyharnstoffpolymerisate dagegen unlöslich sind, wie z.B. konzentrierte Ameisensäure.

Es war aufgrund des Herstellungsverfahrens keinesfalls zu erwarten, daß die bei der erfindungsgemäßen Eintopfmethodem gebildeten polymeren Kapselhüllen einen andersartigen stofflichen Aufbau aufweisen als die gleichzeitig entstandenen polymeren Zellstrukturen der Innenmasse, zumal die Ausgangsbestandteile Säurechlorid und Isocyanatkomponente, ähnlich wie bei dem in der DE-OS 2 226 941 beschriebenen Verfahren, in inniger Mischung zur Reaktion gelangten. Darüber hinaus enthält das Kernmaterial von erfindungsgemäß hergestellten Mikrokapseln z.B. auch praktisch keine Restmengen von nicht umgesetzten Säurechloriden mehr, was von großem Vorteil ist.

Gegenstand der Erfindung sind somit neue, druckbeständige Mikrokapseln, gekennzeichnet durch eine aus Polyamid bestehende Außenhülle und eine durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierte Innenmasse, welche eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase und gegebenenfalls Wirkstoffe, vorzugsweise pestizide Wirkstoffe enthält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von druckbeständigen Mikrokapseln mit einer aus Polyamid bestehenden Außenhülle und einer durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierten Innenmasse, welche  
5 eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase und gegebenenfalls Wirkstoffe, vorzugsweise pestizide Wirkstoffe enthält, in einer wäßrigen Dispersion durch Dispergierung einer flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren Phase, die in einem organischen Lösungsmittel das für die Polyamid-  
10 bildung erforderliche di- oder polyfunktionelle Säurederivat, vorzugsweise Säurehalogenid, insbesondere das Säurechlorid einer di- oder polyfunktionellen Carbonsäure, ferner ein Di- oder Polyisocyanat oder dessen Gemisch mit Hydroxygruppen enthaltenden organischen Verbindungen,  
15 vorzugsweise Di- oder Polyolen, oder ein Di- oder Polyisocyanatpräpolymeres sowie die gegebenenfalls einzukapselnden Wirkstoffe enthält, in der wäßrigen Lösung eines Schutzkolloids, die gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthält, und gleichzeitige oder nachträgliche Zu-  
20 mischung von wäßrigen Lösungen eines Di- oder Polyamins und säurebindender Mittel sowie Reaktion der Komponenten in der Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierte und mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase ein inertes organisches aprotisches Hydrophilie-  
25 rungsmittel, das Wasser lösen kann, enthält und die Reaktion der Komponenten in der Dispersion vorzugsweise bei niederen Temperaturen durchgeführt wird.

Der Anteil an inertem organischem aprotischem Hydrophilie-  
30 rungsmittel in der mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase kann erfindungsgemäß einen weiten Bereich umfassen. Dieser beträgt vorzugsweise 1 bis 85 Gew.-%, insbesondere 4 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die nicht mit Wasser misch-

230372 3 -10-  
-8-

bare und zu dispergierende flüssige Phase. Auch höhere oder darunter liegende Anteile können in manchen Fällen zweckmäßig sein.

- 5 Erfindungsgemäß erfolgt die Durchführung der Kapselbildungsreaktion bevorzugt bei niederen Temperaturen, z.B. zwischen 0 und 40°C, insbesondere zwischen 0 und 20°C. Eine leichte Temperaturanhebung innerhalb dieses Bereiches jeweils gegen Ende des Reaktionsverlaufs
- 10 kann vorteilhaft sein. Höhere Reaktionstemperaturen sind daneben aber nicht auszuschließen. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur im allgemeinen stark zunehmen, kann die Qualität der entstehenden Kapseln, insbesondere der Kapselhüllen, durch einen zu
- 15 raschen Reaktionsverlauf in manchen Fällen, insbesondere bei Verwendung von stark reaktiven Ausgangskomponenten, beeinträchtigt werden, so daß die erfindungsgemäße Kapselbildungsreaktion zweckmäßig und bevorzugt im Bereich niederer Temperaturen durchgeführt wird.

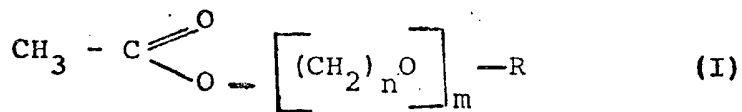
20

- Als inerte organische aprotische Hydrophilierungsmittel, die Wasser lösen können, kommen z.B. Ketone, Äther oder Ester infrage. Bevorzugt sind beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Ketone, Äther oder Ester, wie z.B.
- 25 Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Isophoron, Diäthyläther, Diisopropyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Äthylacetat, Methoxyäthylacetat, Äthoxyäthylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Methoxybutylacetat, oder Mischungen aus diesen Verbindungen,
- 30 wobei letztere sowohl in wasserfreier Form, als auch partiell oder bei Verbindungen, in denen Wasser nur begrenzt löslich ist, auch vollständig mit Wasser gesättigt zur Anwendung gelangen können. Besonders bevorzugt sind Äthylacetat und 2-Äthoxyäthylacetat.

35

Weitere bevorzugte inerte organische aprotische Hydrophilierungsmittel sind Alkyl- oder Alkoxyalkyl-acetate der Formel I,

230372 3 -M-  
-S-



worin  $m = 0, 1$  oder  $2$ , vorzugsweise  $0$  oder  $1$ ,

5  $n = 1$  bis  $4$ , vorzugsweise  $2$  und

$\text{R} = (\text{C}_1 - \text{C}_5)$ -Alkyl bedeutet.

Weiterhin kommen als organische aprotische Hydrophilierungsmittel im Sinne der Erfindung auch aromatische, aromatisch-aliphatische, aromatisch-cycloaliphatische oder  
10 hydroaromatische Ketone, Äther oder Ester in Frage, sofern diese Wasser zu lösen vermögen und mit der zu dispergierenden, wasserunlöslichen Phase mischbar sind. Die erfindungsgemäß als Hydrophilierungsmittel zu verwendenden Ketone, Äther oder Ester können auch Heteroatome  
15 enthalten.

Erfindungsgemäß werden die Komponenten für die Bildung des Polyamidkapsel-Wandmaterials so gewählt und aufeinander  
20 abgestimmt, daß eine optimale Elastizität und mechanische Stabilität der Kapselwand gegeben ist. Als di- oder polyfunktionelle Säurederivate eignen sich z.B. die Chloride der Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Dodecandicarbonsäure, Adipinsäure,  
25 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppen. enthaltende Verbindungen, wie 1,3-Benzol-disulfonyldichlorid, 1,3,5-Benzoltrisulfonyltrichlorid.

Beispiele für geeignete Diamine oder Polyamine sind  
30 Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, Diäthylentriamin, Tetraäthylenpentamin, Pentaäthylenhexamin, Piperazin, Phenylendiamin, Toluylendiamin, 2,4,5-Triaminotoluoltrihydrochlorid, 1,3,6-Triaminonaphthalin.

35 Beispiele für Isocyanatkomponenten sind die an sich bekannten aliphatischen, aromatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Di- oder Polyisocyanate, insbesondere

230372 3

- 12 -  
- 10 -

2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydro-  
toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und  
höhere Homologe, Polymethylenpolyphenylisocyanat  
( z.B. "PAPI" der Fa. Upjohn Company), 1,4-Tetramethylen-  
5 diisocyanat und 1,6-Hexamethylenendiisocyanat. Als Di- oder  
Polyole kommen die an sich bekannten aliphatischen Di-  
oder Polyole, deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden  
wie Äthylenoxid oder Propylenoxid, mehrwertige Alkohole  
sowie Polyalkylenglykole in Frage, insbesondere beispiels-  
10 weise Äthylenglykol, Butylenglykole, Hexandiol-1,6, Tri-  
methylolpropan, Glycerin, Hexantriol, Polyäthylen- und  
Polypropylenglykole.

Besonders gute Ergebnisse werden z.B. mit einem Isocyanat-  
15 Präpolymeren-Gemisch erhalten, welches durch Umsetzung  
von 2 bis 3 Mol Hexantriol-(1,2,6) oder (1,1,1)-Tri-  
methylolpropan, 1 Mol Butandiol-(1,3) und 1 Mol Polypropy-  
lenglykol 1000 mit 8 Mol Toluylendiisocyanat erhalten wird,  
wobei ein deutlicher stöchiometrischer Unterschub an  
20 eingesetzten Polyolen vorliegt. Als Lösungsmittel für das  
Isocyanat-Präpolymere eignet sich besonders ein Gemisch  
aus Äthylglykolacetat und Xylol in einem Gewichtsver-  
hältnis von 5 : 1 bis 1 : 5.

25 Allgemein werden zur Vermeidung von Verlusten an gege-  
benenfalls einzukapselnden Wirkstoffen durch deren  
gegebenenfalls mögliche Reaktionen mit den für die Kapsel-  
bildung erforderlichen Isocyanatbestandteilen bevorzugt  
entsprechend reaktionsträge Di- oder Polyisocyanate  
30 oder relativ reaktionsträge Isocyanat-Präpolymere  
eingesetzt. Als solche Isocyanat-Präpolymere eignen sich  
z.B. Umsetzungsprodukte von aliphatischen, aromatischen,  
cycloaliphatischen oder araliphatischen Di- oder Poly-  
isocyanaten mit Verbindungen, die mehrere OH-Gruppen  
35 enthalten, insbesondere z.B. Di- oder Polyole, wobei die  
Di- oder Polyisocyanate im Überschub eingesetzt werden,  
so daß die entstehenden Umsetzungsprodukte noch eine  
ausreichende Anzahl freier Isocyanat-Gruppen enthalten und

230372 3 - 11 -  
- 13 -

wie Polyisocyanate reagieren können, wobei das mittlere Molekulargewicht dieser Umsetzungsprodukte vorzugsweise etwa 300 bis 10 000 beträgt, (vgl. z.B. R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoffhandbuch Band VII, S. 84 ff., Carl Hanser Verlag, München, 1966).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende, mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase enthält die Isocyanat- bzw. Isocyanat/Di- oder Polyol- bzw. Isocyanat - Präpolymeren-Komponenten im allgemeinen in Mengen von insgesamt 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase. Diese Menge ist, vor allem nach oben hin, durch die angegebenen Werte jedoch nicht begrenzt und kann auch bis zu 70 Gew.-% betragen. Bei zu geringen Mengen an den genannten Isocyanat-Komponenten wird andererseits gegebenenfalls die gewünschte mechanische Stabilität der gebildeten Mikrokapseln nicht mehr ganz erreicht.

Die mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase enthält außerdem das für die Polyamidbildung benötigte Säurederivat, vorzugsweise Säurehalogenid in einer solchen Menge, daß in den gebildeten Mikrokapseln das Gewichtsverhältnis des die Kapselhüllen bildenden Polyamids zu dem die Innenstrukturen bildenden Polyurethan-Polyharnstoffpolymerisat, das im Prinzip nicht kritisch und in einem weiten Bereich variabel ist, vorzugsweise etwa 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt.

In den erfindungsgemäß hergestellten Mikrokapseln beträgt außerdem der Anteil des die Kapselhüllen sowie die Innenstrukturen bildenden Polymermaterials insgesamt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln, ohne jedoch nach oben hin auf diesen Bereich beschränkt zu sein. Auch unterhalb dieses Bereiches liegende Werte sind prinzipiell möglich, sie können aber zu unzu-

reichenden Kapselstabilitäten führen.

Der Rest zu 100 Gew.-% der zu dispergierenden und mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase besteht gegebenenfalls aus weiteren, mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, die gegenüber Isocyanaten, Wasser und dem gegebenenfalls einzukapselnden Wirkstoff chemisch inert sind. Als solche Lösungsmittel kommen z.B. aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, aber auch pflanzliche oder synthetische Öle oder andere, nicht bereits genannte Ester, Äther oder Ketone in Frage, insbesondere z.B. Toluol, Xylol, Methylnaphthaline, Dimethylnaphthaline, Paraffinöle, Cyclohexan, 4-Methyl-cyclohexan, Benzoesäurebenzylester, Diphenyläther, Leinöl, Baumwollsaatöl oder Silikonöl.

Der gegebenenfalls einzukapselnde Wirkstoff kann z.B. flüssig sein oder bei einer Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes in der flüssigen und mit Wasser nicht mischbaren Phase dispergiert werden, falls er nicht in den Lösungsmittelkomponenten der mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase selbst löslich ist und dieser in entsprechender Lösung zugesetzt werden kann.

Der Wirkstoff, der bevorzugt ein pestizider Wirkstoff ist, aber ebenso z.B. ein Pharmakon oder Desinfiziens, ein Geruchsstoff, Duftstoff oder Farbstoff oder ein anderes Chemikal sein kann, das nicht mit Isocyanat, Säurehalogenid, Di- oder Polyol oder Wasser reagiert, kann in Mengenanteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 60, insbesondere von 5 bis 40 Gew.-% in der zu dispergierenden flüssigen und mit Wasser nicht mischbaren Phase enthalten sein.

Die wässrige Phase enthält im allgemeinen etwa 0,5 bis 10 Gew.-% eines Schutzkolloids, welches z.B. bevorzugt aus Cellulose-Derivaten, die wasserlöslich bzw. wasserdispergierbar sind, wie z.B. Carboxymethylcellulose oder Carboxymethylhydroxyäthylcellulose, Polyvinylalkohol oder Gummiarabicum bestehen kann. Es können ferner auch

230372 3

-15-

-13-

nicht-ionische, anionische oder kationische oberflächen-  
aktive Stoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% zugesetzt  
werden. Die zugesetzte Menge der hier genannten Stoffe hängt  
von der Art und Zusammensetzung der zu dispergierenden und  
5 mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase, dem spezifi-  
schen Gewicht des zu verkapselnden Wirkstoffes, der ge-  
wünschten Mikrokapselgröße, der Reaktionstemperatur und  
-zeit, der Rührzeit und -geschwindigkeit bzw. der Homo-  
genisierintensität beim Dispergiervorgang ab und kann im  
10 Einzelfall durch Vorversuche leicht ermittelt werden.

Als säurebindende Mittel zur Neutralisation z.B. des Chlor-  
wasserstoffs, wie er bei der Polyamidbildung durch Reaktion  
der Säurechloride mit den Aminen in stöchiometrischen  
15 Mengen erzeugt wird, werden in bekannter Weise basische Ver-  
bindungen, vorzugsweise Alkalicarbonate oder Alkalihydroxyde  
oder Erdalkalihydroxyde eingesetzt. Sie werden als wässrige  
Lösungen vorzugsweise in Mischung mit wässrigen Lösungen der  
Di- oder Polyamine oder gegebenenfalls auch getrennt aber  
20 gleichzeitig mit den letzteren der wässrigen Dispersion be-  
gemischt oder bereits bei der Herstellung der letzteren der  
wässrigen Schutzkolloidlösung zugesetzt oder gleichzeitig  
mit der wasserunlöslichen Phase beim Dispergiervorgang der  
wässrigen Schutzkolloidlösung beigemischt, zweckmäßig  
25 unter Kühlung auf Temperaturen zwischen etwa 0 und 20°C.

Der Anteil an Di- oder Polyaminen in der wässrigen Phase  
beträgt etwa 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10  
Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase des gesamten Reakti-  
30 volumens.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-  
fahrens zur Verkapselung eines beliebigen Kernmaterials  
wird z.B. die Lösung des Isocyanat-Präpolymerengemisches  
35 mit dem gegebenenfalls zu verkapselnden Wirkstoff, dem di-  
oder polyvalenten Säurehalogenid, dem inerten organischen ap-  
tischen

- Hydrophilierungsmittel, das teil- oder gegebenenfalls vollständig mit Wasser gesättigt sein kann, sowie den erforderlichen zusätzlichen organischen Lösungsmitteln vorgemischt und dieses Gemisch der wässrigen Phase unter
- 5 Rühren zugemischt, wobei dieses Zumischen vorteilhaft in einer Zone hoher Turbulenz erfolgt. Zur Bildung einer Zone hoher Turbulenz kann man sich der allgemein gebräuchlichen technischen Vorrichtungen bedienen. Dazu gehören z.B. Rührkessel mit Intensivrührer, aber auch röhrenförmige Re-
- 10 aktoren mit den dafür geeigneten Rührvorrichtungen. Die Zugabe kann diskontinuierlich oder, bei Verwendung entsprechender Aggregate, auch kontinuierlich erfolgen. Auch nachgeschaltete Homogenisiervorrichtungen können vorteilhaft sein. Durch diese Verfahrensweise wird eine Dispersion
- 15 der mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase in der wässrigen Phase erzeugt, in der die entstandenen Tröpfchen je nach Rühr- bzw. Dispergierintensität in der gewünschten, wählbaren Größe vorliegen. Dieser Größenbereich liegt in der Regel bei einem Tröpfchendurchmesser von 1 bis 100  $\mu\text{m}$ ,
- 20 vorzugsweise von 5 bis 20  $\mu\text{m}$ . Für besondere Zwecke ist es aber auch möglich, Partikel mit einem größeren Durchmesser von z.B. 1 bis 10 mm zu erzeugen. In diesem Fall sind lediglich die technischen Vorrichtungen für die Herstellung der Dispersion entsprechend zu wählen.
- 25 Die zu dispergierende flüssige und mit Wasser nicht mischbare Phase kann einen Anteil von etwa 20 bis 70 Vol.-% am gesamten Reaktionsvolumen der Dispersion haben, wobei ein Anteil von 30 bis 60 Vol.-% bevorzugt ist.
- 30 In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, der kontinuierlichen wässrigen Phase der Dispersion unter starker Kühlung und Rühren die wässrige Lösung des Amins und des säurebindenden Mittels tropfenweise zuzusetzen.
- 35 Die Temperatur des Einkapselungssystems kann während des

230372 3-<sup>17</sup>15-

ganzen Prozesses konstant gehalten, aber auch nach bestimmten Zeitabschnitten verändert werden und sollte zweckmäßig im Bereich von 0° bis 40°C, vorzugsweise von 0 bis 20°C liegen. Eine leichte Temperaturanhebung innerhalb dieser Bereiche gegen Ende des Reaktionsverlaufs kann vorteilhaft sein.

Die Reaktionszeit beträgt im allgemeinen einige Minuten bis zu mehreren Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden, und kann in manchen Fällen bis zur vollständigen Ausbildung der Innenstrukturen auch länger, z.B. bis zu 15 Stunden betragen. Am raschesten bildet sich im Reaktionsverlauf die Polyamidhülle, die im allgemeinen bereits nach wenigen Minuten nachweisbar ist, während für die vollständige Ausbildung der Polyurethan-Polyharnstoff-Innenstrukturen etwas längere Reaktionszeiten, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden benötigt werden. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen können in manchen Fällen auch bis zu 15 Stunden erforderlich sein.

Überraschenderweise entstehen nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren Mikrokapseln mit stofflich definierbaren Polyamid-Hüllen, die im allgemeinen eine kugelartige Form und eine glatte Außenfläche besitzen und die im Innern durch das Kernmaterial und eine durch Vernetzungsreaktionen gebildete strukturierte Polyurethan-Polyharnstoff-Masse ausgefüllt sind. Durch diese strukturierte Innenmasse als Kernmaterial wird die Elastizität der Mikrokapseln so stark verbessert, daß die erfindungsgemäßen Partikel eine für Polyamidkapseln bisher nicht erreichbare, hohe Druckbeständigkeit sowie sehr vorteilhafte anwendungstechnische und verwendungsspezifische Eigenschaften besitzen.

Die Innenstrukturen der erfindungsgemäß hergestellten Partikelkörper sind je nach Herstellungsbedingungen in ein

- breiten Dimensionsbereich variabel. Sie können - wie z.B. durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bzw. durch mikroskopische Betrachtungen festgestellt werden kann - im molekulardispersionsnahen Größenbereich als gel- bzw.
- 5 gallertartige Micellen, oder im mikroskopischen Größenbereich schwamm- bis schaumzellenartig ausgebildet vorliegen und können auch bis zu makroskopisch sichtbaren Porenstrukturen geformt sein. Diese Strukturen beeinflussen die Elastizität und die mechanische Stabilität der entstandenen
- 10 Kapseln entscheidend. Bevorzugt als Träger für Wirkstoffe, vor allem für Pflanzenschutzmittel sind die im mikroskopischen Größenbereich schwamm- oder schaumzellenartig strukturierten Mikro kapseln.
- 15 Für den Einsatz der erfindungsgemäßen Partikelkörper z.B. als Wirkstoffträger auf dem Pflanzenschutzgebiet ist es ferner von Bedeutung, daß kein Partikelbestandteil unerwünschte phytotoxische Wirkungen zeigt. Die den Pestizidwirkstoff tragenden Partikel lassen sich auch nach dem
- 20 Trocknen, was nach bekannten Methoden, vorteilhafterweise z.B. durch Sprühtrocknung oder aber auch durch Verwendung von Entwässerungsmitteln oder durch Vakuumfiltration bewerkstelligt werden kann, gut zu Pflanzenschutzpräparaten formulieren. Ihre Feldapplikation ist ohne Schwierigkeiten
- 25 möglich. Die strukturierte Innenmasse der Partikelkörper begünstigt u.a. die hier erwünschte Verzögerung der Wirkstoffabgabe und führt damit zu einer verbesserten Depotwirkung der verkapselten Wirkstoffe. Darüber hinaus sind die Partikel bereits wenige Stunden nach ihrer Herstellung
- 30 frei von z.B. Säurechlorid-Restmengen und, je nach Herstellungsbedingungen, gegebenenfalls auch frei von überschüssiger Säure, und zwar ohne Beeinträchtigung der Wirksamkeit des eingekapselten Wirkstoffs. Durch die bei der Vernetzung der Isocyanatkomponenten durch Reaktion mit
- 35 Wasser entstehenden und in der Kapsel verbleibenden feinen Gasbläschen wird unter Verringerung des spezifischen Kapsel-

230372 3 - <sup>19</sup>~~17~~ -

gewichtes das sonst bei Polyamidkapseln beobachtete starke  
Sedimentieren in wässrigen Suspensionen weitgehend unterbunden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher  
5 erläutert.

HerstellungsbeispieleVergleichsbeispiel 1

5 Herstellung von Mikrokapseln mit Polyamidhülle ohne strukturierte Innenmasse gemäß DE-OS 22 26 941, Beispiel 1.

Zur Herstellung der wäßrigen Phase werden 3 g Polyvinylalkohol ((R) Mowiol 40-88)<sup>+</sup> in 597 g Wasser gelöst und die Lösung auf 3°C abgekühlt.

10 Zur Herstellung der nicht in Wasser löslichen flüssigen Phase werden 29 g Sebacoylchlorid und 10,8 g Polymethylen-polyphenylisocyanat ("PAPI", Fa. Upjohn Company) in 200 g Toluol gelöst.

15 Zu der wäßrigen Phase, welche sich in einem 2 Liter Rührkolben befindet, läßt man unter starkem Rühren die ebenfalls gekühlte, nicht wasserlösliche flüssige Phase zufließen. Es bildet sich eine Suspension von fein verteilten Öltröpfchen aus nicht wasserlöslicher Phase in der wäßrigen Phase.

20 Anschließend setzt man der Suspension in der Kälte eine Lösung von 14,6 g Äthylendiamin, 16,6 g Diäthylentriamin und 25,5 g wasserfreies Natriumcarbonat in 200 ml Wasser zu und rührt mit einem einfachen Flügelrührer noch ca. 2 Std. bei bis zu Raumtemperatur ansteigender Temperatur, 25 um das Material in Suspension zu halten. Die entstandenen Mikrokapseln werden isoliert und untersucht. Eine Prüfung kann z.B. dadurch erfolgen, daß man Probekapseln zwischen zwei Mikroskopobjektträgerglasplatten zusammendrückt. Die resultierenden Mikrokapseln sind äußerst druckempfindlich 30 und brüchig und geben bei Beschädigung den Kapselinhalt sogleich vollständig frei. Die Kapseln besitzen keine strukturierte Innenmasse.

35 <sup>+</sup>) (R) Mowiol 40-88: Polyvinylalkohol als Verseifungsprodukt von Polyvinylacetat (Verseifungsgrad:  $87,7 \pm 1,0$  %), Viskosität (bezogen auf die 4 %ige wäßrige Lösung):  $40 \pm 2$  cP

Vergleichsbeispiel 2Herstellung von Mikrokapseln mit Polyamidhülle ohne strukturierte Innenmasse.

- 5 Zur Herstellung der wäßrigen Phase werden insgesamt 4 g Polyvinylalkohol (2 g Mowiol 4-88<sup>++</sup>) und 2 g Mowiol 18-88<sup>+++</sup>) in 96 g Wasser gelöst und die Lösung auf 3°C abgekühlt.
- Zur Herstellung der nicht in Wasser löslichen flüssigen Phase werden 2,5 g Sebacylchlorid in 40 g Toluol gelöst und dieser Lösung in der Kälte 5 g wassergesättigtes 2-Äthoxyäthylacetat und 5 g Äthylacetat zugesetzt. Zu der wäßrigen Phase, welche sich in einem 500 ml Reaktionskolben befindet, läßt man nun unter starkem Rühren die ebenfalls gekühlte, nicht wasserlösliche flüssige Phase zufließen. Dabei bildet sich eine Suspension von fein verteilten Öltröpfchen aus nicht wasserlöslicher Phase in der wäßrigen Phase. Die resultierende Tröpfchengröße hängt stark von den Scherkräften des Rührers ab und liegt etwa zwischen 1 µm und 50 µm. Ist die erwünschte Teilchengröße erreicht, bedarf es nur noch schwacher Rührbewegung, um die dispersen Bestandteile in Suspension zu halten. Dann versetzt man die Suspension unter Rühren, aber ohne weitere Kühlung, mit 5 g einer 10 %igen wäßrigen Hexamethyldiaminlösung sowie 1,5 g einer 20 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung.
- Es ist zweckmäßig, die resultierende Dispersion noch einige Zeit bei bis zu Raumtemperatur ansteigender Temperatur nachzurühren. Die entstandenen Mikrokapseln können aus der Dispersion isoliert werden, z.B. durch Vakuumfiltration oder durch Sprühtrocknung. Sie sind druckempfindlich, geben bei Beschädigung den Kapselinhalt sogleich vollständig frei und besitzen keine strukturierte Innenmasse.

230372 3 - <sup>22</sup>/<sub>20</sub> -

++) Mowiol 4-88= Polyvinylalkohol als Verseifungsprodukt  
von Polyvinylacetat (Verseifungsgrad:  $87,7 \pm 1,0$  %),  
Viskosität (bezogen auf die 4 %ige wäßrige Lösung):  
5  $4 \pm 0,5$  cP

+++) Mowiol 18-88= Polyvinylalkohol als Verseifungsprodukt  
von Polyvinylacetat (Verseifungsgrad:  $87,7 \pm 1,0$  %).  
Viskosität (bezogen auf die 4 %ige wäßrige Lösung):  
10  $18 \pm 1,5$  cP.

#### Beispiel 1

Herstellung von Mikrokapseln mit Polyamidhülle und durch  
15 Polyurethan-Polyharnstoff strukturierte Innenmasse.

Zur Herstellung der wäßrigen Phase werden insgesamt 4 g  
Polyvinylalkohol (2 g Mowiol 4-88 und 2 g Mowiol 18-88)  
in 96 g Wasser gelöst und die Lösung auf 3°C abgekühlt.  
20

Zur Herstellung der nicht in Wasser löslichen flüssigen  
Phase werden 2,5 g Sebacylchlorid in 40 g Toluol gelöst  
und der Lösung 5 g 2-Äthoxyäthylacetat, 5 g wasserge-  
sättigtes Äthylacetat und 7 g der 50 %igen Lösung eines  
25 Präpolymerengemisches, welches durch Umsetzung von 8 Mol  
Toluyldiisocyanat (Isomerenverhältnis 2,4:2,6= 80:20)  
mit Hexantriol-1,2,6, Butandiol-1,3 und Polypropylenglykol 1000  
in Molmengen von 3:1:1 erhalten wurde, zugesetzt. Als  
Lösungsmittel für das Präpolymerengemisch dient ein Ge-  
30 misch aus 2-Äthoxyäthylacetat und Xylol im Gewichts-  
verhältnis 1:3. Die nicht wasserlösliche flüssige  
Phase wird in der Kälte in der wäßrigen Phase dispergiert  
und danach sofort bei ca. 3°C unter Rühren mit 5 g einer  
10 %igen wäßrigen Hexamethyldiamin-Lösung und 1,5 g  
35 einer 20 %igen wässrigen Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Nach  
weiterem ca. 3-stündigem Rühren bei bis zu Raumtemperatur  
ansteigender Temperatur werden die Mikrokapseln isoliert  
und untersucht.

Wie das Beispiel zeigt, beginnt die Kapselbildung sogleich nach dem Vermischen der Komponenten in der Dispersion. Die Druckbeständigkeit der sich bildenden Mikrokapseln ist aber z.B. nach 10 Minuten Reaktionszeit zunächst  
5 noch gering, nimmt aber im Laufe der Zeit deutlich zu und erreicht nach 3-5 Stunden die gewünschten Werte. Temperaturerhöhung gegen Ende der Reaktion beschleunigt den Reaktionsablauf der Kapselbildung. Nach entsprechender  
10 Zeit hat sich eine deutlich strukturierte Innenmasse aus Polyurethan-Polyharnstoff gebildet, die sich über den gesamten Kapsel-Innenraum erstreckt und der Kapsel die gewünschte Druckfestigkeit und mechanische Stabilität verleiht. Wie Löslichkeitsversuche in konz. Ameisensäure zeigen, bestehen die Kapselhüllen der resultierenden  
15 Mikrokapseln im wesentlichen aus Polyamid, das sich in konz. Ameisensäure löst, während sich die Polyurethan-Polyharnstoff-Innenstrukturen nicht in konz. Ameisensäure auflösen.

## 20 Beispiel 2

### Herstellung von Mikrokapseln mit Polyamidhülle und schwächer ausgeprägter Polyurethan-Polyharnstoff-Innenstruktur.

25 Es wird analog Beispiel 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß der nicht in Wasser löslichen flüssigen Phase nur 3 g der 50 %igen Lösung des in Beispiel 1 genannten Präpolymerengemisches zugesetzt werden. Wie REM-Aufnahmen zeigen, erstrecken sich die so entstandenen, jedoch  
30 weniger stark ausgeprägten Innenstrukturen ebenfalls über den gesamten Kapsel-Innenraum.

Gegenüber den Kapseln der Vergleichsbeispiele 1 und 2 besitzen die hier resultierenden Mikrokapseln eine erheblich größere Druckfestigkeit und bessere mechanische  
35 Stabilität. Wie Löslichkeitsversuche in konz. Ameisensäure zeigen, bestehen die Kapselhüllen der resultierenden

230372 3

24  
- 22 -

Mikrokapseln im wesentlichen aus Polyamid, das sich in konz. Ameisensäure löst, während sich die Polyurethan-Polyharnstoff-Innenstrukturen nicht in konz. Ameisensäure auflösen.

5

### Beispiel 3

#### Verkapselung eines insektiziden Phosphoresters.

Es wird analog dem Beispiel 1 durch Lösen von 4 g Poly-  
10 vinylalkohol (2 g Mowiol 4-88 und 2 g Mowiol 18-88) in 96 g Wasser die wäßrige Phase gebildet.

Die nicht wasserlösliche flüssige Phase besteht aus 2,5 g  
Sebacoylchlorid, 20 g Toluol, 20 g Heptenophos<sup>1)</sup>, 5 g  
15 wassergesättigtes Äthylacetat, 5 g 2-Äthoxyäthylacetat und 5 g der 50 %igen Lösung des in Beispiel 1 genannten Präpolymerengemisches. Im übrigen wird bei der Kapselherstellung wie in Beispiel 1 verfahren.

20 Nach einer Reaktionszeit in der Kälte von 4-5 Stunden unter Rühren bei am Ende bis zu Raumtemperatur ansteigenden Temperaturen wird die Kapselsuspension noch 10-12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend werden die Partikel durch Sprühtrocknung isoliert.

25 Es werden 48 g eines rieselfähigen, aus druckfesten Mikrokapseln bestehenden Pulvers mit einem Schütt- bzw. Rüttelgewicht von 40 bzw. 45,5 g pro 100 ml erhalten, welches 40 Gew.-% Heptenophos eingeschlossen enthält. Wie Löslichkeitsversuche in konz. Ameisensäure zeigen, bestehen die  
30 Kapselhüllen der resultierenden Mikrokapseln im wesentlichen aus Polyamid, während ihre Innenstrukturierung aus unlöslichem Polyurethan-Polyharnstoffpolymerisat besteht.

35 <sup>1)</sup> Heptenophos = 7-Chlor-bicyclo[3,2,0]-hepta-2,6-dien-6-yl-dimethylphosphat

230372 3-<sup>25</sup><sub>28</sub>-

Beispiel 4

Verkapselung eines insektiziden Phosphoresters.

5 Es wird analog dem Beispiel 1 durch Lösen von 1,5 g Mowiol 18-88 und 3 g Gummiarabicum in 95,5 g Wasser die wäßrige Phase gebildet.

10 Die nicht wasserlösliche flüssige Phase besteht aus 5 g Benzoltricarbonsäuretrichlorid, 15 g Triazophos<sup>++</sup>), 5 g Toluol, 5 g Äthylacetat, 5 g wassergesättigtem 2-Äthoxy-äthylacetat und 8 g der 50 %igen Lösung des in Beispiel 1 genannten Präpolymerengemisches. Im übrigen wird die Kapselherstellung wie in Beispiel 1 beschrieben durchge-  
15 führt und die resultierenden Mikrokapselpartikel werden durch Sprühtrocknung isoliert. Die Ausbeute und die Eigenschaften der Partikel sind analog dem Ergebnis von Beispiel 3.

20 <sup>++</sup>) Triazophos = 0,0-Diäthyl-(1-phenyl-1,2,4-triazol-3-yl)-thionophosphat

Beispiel 5

Verkapselung eines Insektenlockstoffes.

25 Es wird analog dem Beispiel 1 durch Lösen von 1 g Mowiol 40-88 und 2 g Gummiarabicum in 97 g Wasser die wäßrige Phase gebildet.

30 Die nicht wasserlösliche flüssige Phase besteht aus 3 g Sebacylchlorid, 5 g Disparlure [(Z)-7,8-Epoxy-2-methyloctadecan], 10 g Toluol, 5 g Äthylacetat, 5 g 2-Äthoxy-äthylacetat und 5 g der 50 %igen Lösung des in Beispiel genannten Präpolymerengemisches. Die Kapselherstellung wird im übrigen wie in Beispiel 1 beschrieben durchge-  
35 führt, jedoch mit der Variante, daß die Dispersion der nicht wasserlöslichen flüssigen Phase in der wäßrigen Phase mit 3 g einer 10 %igen wäßrigen Diäthylentriamin-

230372 3 - <sup>26</sup><sub>24</sub> -

Lösung und 1,2 g einer 10 %igen wässrigen Natriumcarbonat-Lösung versetzt wird. Nach dem Sprühtrocknen der erhaltenen Kapselsuspension werden 28 g eines leicht rieselfähigen, aus druckfesten Mikrokapseln bestehenden Pulvers erhalten.  
5 Der mittlere Teilchendurchmesser liegt bei ca. 10 µm.

Wie Löslichkeitsversuche in konz. Ameisensäure zeigen, bestehen die Kapselhüllen der resultierenden Mikrokapseln im wesentlichen aus Polyamid, während ihre Innenstrukturierung aus unlöslichem Polyurethan-Polyharnstoffpolymerisat besteht.  
10

230372 3

27  
- 25 -

19. 10. 1981  
AP B 01 J / 230 372  
59 158 12

Erfindungsanspruch

1. Druckbeständige Mikrokapseln, gekennzeichnet durch eine aus Polyamid bestehende Außenhülle und eine durch Polyurethan-Polyharnstoff strukturierte Innenmasse, welche eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase und gegebenenfalls Wirkstoffe, vorzugsweise pestizide Wirkstoffe, enthält.
2. Mikrokapseln nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Gewichtsverhältnis des die Kapselhüllen bildenden Polyamids zu dem die Innenstrukturen bildenden Polyurethan-Polyharnstoffpolymerisat 10:1 bis 1:10 beträgt und der Anteil des die Kapselhüllen sowie die Innenstrukturen bildenden Polymermaterials insgesamt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 12 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mikrokapseln, ausmacht.
3. Verfahren zur Herstellung von druckbeständigen Mikrokapseln nach Punkt 1 und 2 in einer wäßrigen Dispersion durch Dispergierung einer flüssigen, mit Wasser nicht mischbaren Phase, die in einem organischen Lösungsmittel das für die Polyamidbildung erforderliche di- oder polyfunktionelle Säurederivat, vorzugsweise Säurehalogenid, insbesondere das Säurechlorid einer di- oder polyfunktionellen Carbonsäure, ferner ein Di- oder Polyisocyanat oder dessen Gemisch mit Hydroxygruppen enthaltenden organischen Verbindungen, vorzugsweise Di- oder Polyolen, oder ein Di- oder Polyisocyanatpräpolymeres sowie die gegebenenfalls einzukapselnden Wirkstoffe enthält, in der wäßrigen Lösung eines Schutzkolloids, die gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel enthält, und gleichzeitige oder nachträgliche Zumischung von wäßrigen Lösungen eines Di- oder Polyamins und säurebindender Mittel sowie Reaktion der Komponenten in der Dispersion, gekennzeichnet dadurch,

19. 10. 1981

AP B 01 J / 230 372

59 158 12

230372 3 - <sup>28</sup>/<sub>26</sub> -

daß die dispergierte und mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase ein inertes organisches aprotisches Hydrophilierungsmittel, das Wasser lösen kann, enthält.

4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion der Komponenten in der Dispersion bei niederen Temperaturen, vorzugsweise bei 0 bis 40 °C, insbesondere bei 0 bis 20 °C erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase, bezogen auf diese Phase, 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 50 Gew.-% an inertem organischem aprotischem Hydrophilierungsmittel enthält.
6. Verfahren nach Punkt 3 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß als inerte organische aprotische Hydrophilierungsmittel Ketone, Äther, Ester oder deren Gemische eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Punkt 3 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase 20 bis 70 Vol.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Vol.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionsvolumen der Dispersionen, beträgt.
8. Verfahren nach Punkt 3 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Phase, bezogen auf diese Phase, 0,5 bis 10 Gew.-% Schutzkolloid enthält.
9. Verfahren nach Punkt 3 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil an Wirkstoff in der mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% beträgt.

19. 10. 1981

AP B 01 J / 230 372

59 158 12

230372 3

<sup>29</sup>  
- 27 -

10. Verfahren nach Punkt 3 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Wirkstoff ein pestizider Wirkstoff ist.
11. Verfahren nach Punkt 3 bis 10, gekennzeichnet dadurch, daß die Dispergierung der mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase in der wäßrigen Phase in einer Zone hoher Turbulenz erfolgt.
12. Verfahren nach Punkt 3 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß der Tröpfchendurchmesser der dispergierten und mit Wasser nicht mischbaren flüssigen Phase 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 bis 20  $\mu\text{m}$  beträgt.
13. Verfahren nach Punkt 3 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß die gebildeten Mikrokapseln durch Sprühtrocknung isoliert werden.