



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 761 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 25/28
A 01 N 33/18
A 01 N 37/34
A 01 N 37/22
A 01 N 43/70

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD A 01 N / 337 250 0
(31) 301,458

(22) 22.01.90
(32) 24.01.89

(44) 23.01.92
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Misselbrook, John, GB; McKinney, Larry J., US; Lefiles, James H., US; Hoff, Jr., Edwin F., US; Bergmann, Elliot, US

(73) Griffin Corporation, Valdosta, Georgia, US

(74) Hann und Sternagel, Patentanwälte, Sanderaue 30, W - 5060 Bergisch Gladbach 2, DE

(54) Mikroeingekapseltes landwirtschaftlich aktives Material

(55) mikroeingekapseltes landwirtschaftlich aktives Material; landwirtschaftlich aktive Stoffe; Pestizide; Herbizide; Verfahren für die Mikroinkapselung; polymorphes Trifluralin; Trifluralin als Herbizid; wasserlösliches filmbildendes Polymer; Sprühtrocknen zwischen 50 und 220°C; Verbindung für die Förderung der Verfestigung eines aktiven Materials

(57) Landwirtschaftlich aktive Stoffe, wie Pestizide, Herbizide und dergleichen, sowie ein Verfahren für die Mikroinkapselung derartiger Stoffe. Die Erfindung umfaßt Trifluralin in einer polymorphen Form, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 41° bis 43°C gekennzeichnet ist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren für die Anwendung der gelben polymorphen Form von Trifluralin als Herbizid. Außerdem umfaßt die Erfindung ein Verfahren zum Mikroinkapseln niedrig-schmelzender, landwirtschaftlich aktiver Stoffe, wie Trifluralin. Der Mikroinkapselungsprozeß weist die Schritte auf: Erwärmen eines niedrig-schmelzenden, mit Wasser unvermischbaren, landwirtschaftlich aktiven Materials bis in einen flüssigen Zustand. Das geschmolzene aktive Material wird anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers bei einer Temperatur vereinigt, die ausreichend ist, um das aktive Material in seinem flüssigen Zustand zu halten. Das aktive Material wird danach in der wäßrigen Lösung so dispergiert oder emulgiert, daß das aktive Material eine primäre Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer hat. Die resultierende Dispersion oder Emulsion wird anschließend bei einer zwischen annähernd 50° und 220°C liegenden Temperatur so sprühtrocknet, daß das aktive Material in dem Polymer mikroeingekapselt wird. Es werden auch Verbindungen für die Förderung der raschen Verfestigung des aktiven Materials offenbart.

Patentansprüche:

1. Herbizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie α, α, α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin in einer polymorphen Form aufweist, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von etwa 41–43°C gekennzeichnet ist.
2. Herbizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie α, α, α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin in einer polymorphen Form, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von etwa 41–43°C gekennzeichnet ist, in einer wasserlöslichen Mikrokapsel mikroeingekapselt, aufweist, wobei die Mikrokapsel im wesentlichen die polymorphe Form bewahrt.
3. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mikrokapsel eine zwischen etwa 10 und 500 Mikrometer liegende Teilchengröße hat.
4. Verfahren zur Mikroinkapselung niedrigschmelzender landwirtschaftlich aktiver Stoffe, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:
Erwärmen eines niedrigschmelzenden, mit Wasser unvermischbaren landwirtschaftlich aktiven Materials bis zu einem flüssigen Zustand;
Vereinigen des geschmolzenen aktiven Materials und einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers bei einer Temperatur, die ausreicht, um das aktive Material in dem geschmolzenen Zustand zu halten;
Dispergieren oder Emulgieren des aktiven Materials in der wäßrigen Lösung, so daß das aktive Material eine zwischen annähernd 0,1 und 10 Mikrometer liegende primäre Teilchengröße hat; und
Sprühtrocknen der resultierenden Dispersion oder Emulsion bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur, um das aktive Material in dem Polymer mikroeinzukapseln.
5. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch** den Schritt der Abkühlung des mikroeingekapselten Materials auf eine unter dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegende Temperatur.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das mikroeingekapselte aktive Material auf eine zwischen etwa –20 und 30°C liegende Temperatur abgekühlt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das mikroeingekapselte aktive Material auf eine zwischen annähernd –5 und 5°C liegende Temperatur abgekühlt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das niedrigschmelzende aktive Material einen zwischen annähernd 30 und 130°C liegenden Schmelzpunkt hat.
9. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung oder Dispersion eine zwischen annähernd 40 und 130°C liegende Temperatur aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die primäre Teilchengröße des aktiven Materials zwischen annähernd 0,8 und 2,0 Mikrometer liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Sprühtrocknen bei einer Luftpelastemperatur zwischen annähernd 110 und 220°C ausgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Luftpelastemperatur zwischen etwa 180 und 200°C liegt.
13. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Material aus der Fungizide, Herbizide, Insektizide, Nematizide, Mitizide und Pflanzenwachstumsregulatoren umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
14. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Material aus der α, α, α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin; N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin; 3,5-Dibromo-4-hydroxybenzotriloctanoat; 4-Hydroxy-3,5-diiodobenzotriloctanoat; Methyl-N,N-dimethyl-N-[(methylcarbonyl)oxy]-1-thiooxamidat und 2-Chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
15. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch** den Schritt, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer Kristallisationsinitierungsverbindung, ausgewählt aus der Benzoesäure, Natriumbenzoat, Salicylsäure, 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure und Mischungen davon umfassenden Gruppe, vereinigt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch den Schritt**, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt aus der N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin; 3,5-Dinitro-N⁴,N⁴-dipropylsulfanilamid, 2-Dipropylamino-3,5-dinitrobenzotrifluorid und Mischungen davon umfassenden Gruppe, vereinigt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch den Schritt**, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt aus der Natriumdodecylbenzensulfonat, Tetranatrium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat, Dioctylester von Natriumsulfosuccinsäure, Natrium N-methyl-N-oleoyltaurat, Sorbitanmonolaurat, Tetramethyldecynediol, Dodecylphenol-9-Molethoxylat und Mischungen davon umfassenden Gruppe, vereinigt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch den Schritt**, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer aus der Tetramethyldecynediol, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonostearat und Polyoxyethylen(20)sorbitantrioleat umfassenden Gruppe ausgewählten Verbindung vereinigt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch den Schritt**, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt aus der Polyoxyethylen(2)cetylexer, Polyoxyethylen(8)stearat, Diethylenglycolmonostearat, Polyethylenglycol 400-monostearat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonooleat, Nonylphenol-4-Mol-ethoxylat und Gemische davon umfassenden Gruppe, vereinigt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 4, weiterhin **gekennzeichnet durch den Schritt**, daß das mikroeingekapselte aktive Material über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten bis 90 Minuten auf eine zwischen annähernd 55 und 60°C liegende Temperatur erwärmt und auf eine zwischen -20 und 30°C liegende Temperatur abgekühlt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer aus der Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärken, modifizierte Stärken, Alginate, Hydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylcellulosederivate, Poly(acrylsäure), Polyacrylamid, Naturgummiarten, Dextrine und Proteine umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
22. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer aus der Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxyalkylcellulose, Gummiarabikum, Gelatine und Casein umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
23. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Polymer um Polyvinylpyrrolidon handelt.
24. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Polymer um Polyvinylalkohol handelt.
25. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers eine wäßrige Lösung von etwa 1 bis 50 Ma.-% eines teilweise hydrolysierten Polyvinylacetats ist, wobei das Polyvinylacetat einen zwischen etwa 75% und 99% liegenden Hydrolysegrad und eine relative Molekülmasse zwischen annähernd 10000 und 100000 bei einer zwischen etwa 50 und 100°C liegenden Temperatur aufweist.
26. Verfahren zur Mikroinkapselung einer herbiziden Zusammensetzung, **gekennzeichnet durch folgende Schritte**:
Erhitzen eines herbiziden Mittels, das α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin aufweist, auf eine zwischen etwa 47 und 50°C liegende Temperatur;
Vereinigen des erwärmten herbiziden Mittels und einer wäßrigen Lösung von etwa 1 bis 50 Ma.-% eines teilweise hydrolysierten Polyvinylacetats, wobei das Polyvinylacetat einen zwischen etwa 75% und 99% liegenden Hydrolysegrad und eine zwischen etwa 10000 und 100000 liegende relative Molekülmasse bei einer Temperatur zwischen annähernd 50 und 100°C aufweist;
Emulgieren des herbiziden Mittels in der Lösung, so daß die herbizide Zusammensetzung eine primäre Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer hat; und
Sprühtrocknen der Emulsion bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur, um das herbizide Mittel in Mikrokapseln von Polyvinylalkohol mikroeinzukapseln.
27. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet durch den Schritt**, daß die Mikrokapseln auf eine zwischen etwa -20 und 30°C liegende Temperatur gekühlt werden.

28. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß die Mikrokapselformen so lange auf eine Temperatur erwärmt und gekühlt werden, wie erforderlich ist, um das herbizide Mittel im wesentlichen in eine polymorphe Form umzuwandeln, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von etwa 41 bis 43°C gekennzeichnet ist.
29. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß die Mikrokapselformen etwa 30 bis 90 Minuten lang auf eine zwischen etwa 55 und 60°C liegende Temperatur erhitzt werden.
30. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer aus der Benzoesäure, Natriumbenzoat, Salicylsäure, 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure und Gemische davon umfassenden Gruppe ausgewählten Verbindungen vereinigt wird.
31. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer aus der N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin; 3,5-Dinitro-N⁴,N⁴-dipropylsulfanilamid, 2-Dipropylamino-3,5-dinitrobenzotrifluorid umfassenden Gruppe ausgewählten Verbindung vereinigt wird.
32. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer aus der Natriumdodecylbenzonsulfonat, Tetranatrium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat, Dioctylester von Natriumsulfosuccinsäure, Natrium N-methyl-N-oleoylaurat, Sorbitanmonolaurat, Tetramethyldecynediol, Dodecylphenol-9-Mol-ethoxylat und Gemische davon umfassenden Gruppe ausgewählten Verbindung vereinigt wird.
33. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer aus der Tetramethyldecynediol, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonostearat, Polyoxyethylen(20)sorbitantrioleat und Gemische davon umfassenden Gruppe ausgewählten Verbindung vereinigt wird.
34. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge einer aus der Polyoxyethylen(2)cetylather, Polyoxyethylen(8)stearat, Diethylenglycolmonostearat, Polyethylenglycol 400-monostearat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonooleat, Nonylphenol-4-Mol-ethoxylat und Gemische davon umfassenden Gruppe ausgewählten Verbindung vereinigt wird.
35. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch die Schritte, daß das mikroeingekapselte herbizide Mittel verpackt wird, solange das herbizide Mittel noch flüssig ist, und das verpackte Produkt bis auf eine Temperatur zwischen -20 und 30°C abgekühlt wird.
36. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin **gekennzeichnet** durch die Schritte, daß das mikroeingekapselte herbizide Mittel verpackt, das verpackte Produkt so erhitzt wird, daß das herbizide Mittel wieder geschmolzen wird, und das verpackte Produkt auf eine zwischen etwa -20 und 30°C liegende Temperatur abgekühlt wird.
37. Verfahren zur Mikroinkapselung landwirtschaftlich aktiver Stoffe, **gekennzeichnet** durch die Schritte, daß:
ein hochschmelzendes, mit Wasser unvermischbares aktives Material zu einer primären Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer gemahlen wird;
das gemahlene aktive Material und eine wäßrige Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers vereinigt werden; und
die resultierende Dispersion oder Emulsion bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur sprühgetrocknet wird, um das aktive Material in dem Polymer mikroeinzukapseln.
38. Verfahren nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem aktiven Material um Tetrachloroisophthalonitril handelt.
39. Verfahren nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Material 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-S-triazin ist.
40. Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut, **gekennzeichnet** durch den Schritt, daß auf den Boden eine wirksame Menge von α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin in einer polymorphen Form, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 41 bis 43°C gekennzeichnet ist, aufgebracht wird.

41. Verfahren zur Verringerung von Nitrosaminverunreinigungen in Herbiziden, **gekennzeichnet durch die Schritte, daß**
ein mit Wasser unvermisches, Nitrosamin enthaltendes Herbizid in einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers so dispergiert oder emulgiert wird, daß das dispergierte oder emulgierte Herbizid eine zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer liegende Teilchengröße hat;
und die resultierende Dispersion oder Emulsion bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur so sprühgetrocknet wird, daß das Herbizid in dem Polymer mikroeingekapselt wird, wodurch die Menge von Nitrosamin in dem mikroeingekapselten Herbizid reduziert wird.
42. Verfahren zur Verringerung von Nitrosaminverunreinigungen in Trifluralin, **gekennzeichnet durch die Schritte, daß**
Nitrosamin enthaltendes Trifluralin bis in einen flüssigen Zustand erhitzt wird;
das geschmolzene Trifluralin und eine wäßrige Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers bei einer Temperatur vereinigt werden, die ausreicht, um das Trifluralin in dem flüssigen Zustand zu halten;
das Trifluralin so in der wäßrigen Lösung emulgiert wird, daß das Trifluralin eine primäre Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer hat; und
die resultierende Emulsion bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur sprühgetrocknet wird, um das Trifluralin in dem Polymer mikroeinzukapseln, wodurch die Menge von Nitrosamin in dem mikroeingekapselten Trifluralin verringert wird.
43. Verfahren zur Umwandlung von aktiven Stoffen, die mehr als eine wärmeveränderliche polymorphe Form zeigen, aus der polymorphen Form des natürlichen Zustandes der aktiven Stoffe in eine erwünschte wärmeveränderte polymorphe Form, **gekennzeichnet durch die Schritte, daß:**
ein mit Wasser unvermisches aktives Material, das mehr als eine wärmeveränderliche polymorphe Form hat, bis zu einem flüssigen Zustand erhitzt wird, wobei das aktive Material vor der Erwärmung in einem polymorphen Zustand vorliegt;
das geschmolzene aktive Material und eine wäßrige Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers bei einer Temperatur vereinigt werden, die ausreicht, um das aktive Material in dem flüssigen Zustand zu halten;
das aktive Material in der wäßrigen Lösung so dispergiert oder emulgiert wird, daß das aktive Material eine primäre Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer hat;
die resultierende Dispersion oder Emulsion sprühgetrocknet wird, um das aktive Material in dem Polymer mikroeinzukapseln; und
das mikroeingekapselte aktive Material auf eine unter dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegende Temperatur abgekühlt wird, wodurch das mikroeingekapselte aktive Material einen anderen erwünschten polymorphen Zustand annimmt.
44. Verfahren zur Umwandlung von aktiven Stoffen, die mehr als eine wärmeveränderliche polymorphe Form aufweisen, aus einer polymorphen Form in eine erwünschte polymorphe Form, **gekennzeichnet durch die Schritte, daß:**
ein mit Wasser unvermisches aktives Material, das zwei oder mehr wärmeveränderliche polymorphe Formen aufweist, erwärmt wird, wobei das aktive Material vor dem Erwärmen in einer polymorphen Form vorliegt;
das aktive Material und eine wäßrige Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers vereinigt werden;
das aktive Material so in der wäßrigen Lösung dispergiert oder emulgiert wird, daß das aktive Material eine zwischen 0,1 und 10 Mikrometer liegende primäre Teilchengröße hat;
die resultierende Dispersion oder Emulsion sprühgetrocknet wird, um das aktive Material in dem Polymer mikroeinzukapseln; und
das mikroeingekapselte aktive Material abgekühlt wird, wodurch das mikroeingekapselte aktive Material einen anderen erwünschten polymorphen Zustand annimmt.
45. Fungizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet, daß sie** Tetrachloroisophthalonitril in einer polymorphen Form aufweist, die durch eine weiße Farbe und einen Schmelzpunkt von etwa 251°C gekennzeichnet ist, und daß sie in einer wasserlöslichen Mikrokapsel mikroeingekapselt ist, wobei die Mikrokapsel im wesentlichen die polymorphe Form bewahrt.
46. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, **gekennzeichnet durch den Schritt, daß auf die** Schädlinge eine wirksame Menge eines polymorphen Pestizids aufgebracht wird, ausgewählt aus

- der folgenden Gruppe: α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin in einer polymorphen Form, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 41 bis 43°C gekennzeichnet ist; N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin in einer polymorphen Form, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 52 bis 55°C gekennzeichnet ist; Tetrachloroisophthalonitril in einer polymorphen Form, die durch eine weiße Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 251°C gekennzeichnet ist; Methyl-N,N-dimethyl-N-[(methylcarbonyl)oxy]-1-thiooxamimidat in einer polymorphen Form, die durch eine weiße Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 101 bis 102°C gekennzeichnet ist; 4-Hydroxy-3,5-diiodobenzonitril octanoat in einer polymorphen Form, die durch eine gelbbraune Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 53 bis 56°C gekennzeichnet ist, und 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-S-triazin in einer polymorphen Form, die durch eine weiße Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 174 bis 178°C gekennzeichnet ist.
47. Verfahren nach Anspruch 46, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich das Pestizid in einer wäßrigen Dispersion befindet.
 48. Pestizide Zusammensetzung, **gekennzeichnet durch** 4-Hydroxy-3,5-diiodobenzonitril octanoat in einer polymorphen Form, die durch eine gelbbraune Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 53 bis 56°C gekennzeichnet ist, das in einer wasserlöslichen Mikrokapsel mikroeingekapselt ist, wobei die Mikrokapsel im wesentlichen die polymorphe Form bewahrt.
 49. Pestizide Zusammensetzung, **gekennzeichnet durch** 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-S-triazin in einer polymorphen Form, die durch eine weiße Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 174 bis 178°C gekennzeichnet ist, die in einer wasserlöslichen Mikrokapsel mikroeingekapselt ist, wobei die Mikrokapsel im wesentlichen die polymorphe Form bewahrt.
 50. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Material Trifluralin ist, das Polymer ein Polyvinylalkohol ist und das Verfahren weiterhin den Schritt aufweist, daß mit der wäßrigen Lösung oder dem geschmolzenen aktiven Material eine wirksame Menge von Natriumdodecylbenzensulfonat vereinigt wird.
 51. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Polymer um Poly(acrylsäure) handelt.
 52. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer aus der Poly(acrylsäure), Homologa von Poly(acrylsäure) und Salze umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
 53. Verfahren nach Anspruch 52, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Salze aus der Natrium, Kalium und Ammonium umfassenden Gruppe ausgewählt sind.
 54. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer wasserlösliche Stärke ist.
 55. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer modifizierte Stärke ist.
 56. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Polymer um Polyacrylamid handelt.
 57. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymer ein Salz von Carboxymethylcellulose ist.
 58. Verfahren nach Anspruch 57, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Salze aus der Natrium, Kalium und Ammonium umfassenden Gruppe ausgewählt sind.
 59. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Material N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin ist.
 60. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Material 2-Chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid ist.
 61. Pestizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Trifluralin und eine wirksame Menge von Natriumdodecylbenzensulfonat, mikroeingekapselt in einer Mikrokapsel von Polyvinylalkohol, aufweist.
 62. Pestizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 2-Chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilid, mikroeingekapselt in einer wasserlöslichen Mikrokapsel, aufweist.
 63. Pestizide Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin in einer durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 52 bis 55°C gekennzeichneten polymorphen Form, mikroeingekapselt in einer wasserlöslichen Mikrokapsel, aufweist, wobei die Mikrokapsel im wesentlichen die polymorphe Form bewahrt.

Hierzu 5 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft allgemein mikroeingekapselte landwirtschaftlich aktive Stoffe wie Pestizide, Herbizide und dergleichen sowie ein Verfahren zur Herstellung mikroeingekapselter Stoffe. Genauer gesagt betrifft die Erfindung eine mikroeingekapselte polymorphe Form von Trifluralin und anderen Herbiziden, die zwei oder mehr polymorphe Formen entfalten, sowie ein Verfahren für deren Herstellung und Anwendung. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Mikroinkapselung niedrigschmelzender landwirtschaftlich aktiver Stoffe, Kristallisationsinitiatoren und Stabilisatoren für die landwirtschaftlich aktiven Stoffe und ein Verfahren zur Reduzierung von Nitrosamin-Verunreinigungen bei der Mikroinkapselung von landwirtschaftlich aktiven Stoffen, die Nitrosamin enthalten.

Hintergrund der Erfindung

Landwirtschaftlich aktive Stoffe wie Pestizide, Herbizide und dergleichen finden breite Anwendung in der gesamten landwirtschaftlichen Industrie. Wegen praktischer Verpackung und der einfachen Handhabung werden solche landwirtschaftlich aktiven Stoffe normalerweise in Form eines trockenen Feststoffes, wie eines Pulvers, hergestellt, der bequem mit Wasser vermischt werden kann. Die wäßrige Lösung oder Dispersion des aktiven Materials wird dann praktisch durch Spritzen auf eine zu behandelnde Fläche aufgebracht.

Zur Herstellung von für die Aufbringung durch Spritzen geeigneter Lösungen oder Dispersionen muß das landwirtschaftlich aktive Material in einer Form vorliegen, die leicht mit Wasser vermischt werden kann. Das landwirtschaftlich aktive Material selbst ist jedoch normalerweise in Wasser unlöslich oder besitzt eine nicht zu akzeptierende geringe Wasserlöslichkeit. Daher ist es üblicherweise erforderlich, das landwirtschaftlich aktive Material in einer Weise zu behandeln, durch die seine Vereinigungsfähigkeit mit Wasser verstärkt wird.

Eine solche Methode zur Behandlung landwirtschaftlich aktiver Stoffe besteht in der Mikroinkapselung. Beispielsweise wird in der US-PS 4.280.833 ein Prozeß zur Mikroinkapselung von mit Wasser unvermischbaren Stoffen, wie Herbiziden, und speziell Trifluralin, vorgestellt. Der Mikroinkapselungsprozeß umfaßt eine wäßrige Phase, die ein Emulgiermittel und eine organische Phase aufweist. Die organische Phase besteht aus einem mit Wasser unvermischbaren Material, wie Trifluralin und Polymethylenpolyphenylisocyanat. Die organische Phase wird unter Rühren zu der wäßrigen Phase gegeben, um eine Dispersion von kleinen Tröpfchen der organischen Phase innerhalb der wäßrigen Phase zu bilden. Anschließend wird ein polyfunktionelles Amin zu der Dispersion gegeben. Das polyfunktionelle Amin reagiert mit dem Isocyanat unter Bildung einer kapselförmigen Polyharnstoffhülle um das Herbizidtröpfchen herum. Diese Art des Mikroinkapselungsprozesses wird als Grenzflächen-Polykondensation bezeichnet. Andere Patente, die die Mikroinkapselung durch Polykondensationsprozesse betreffen, sind US-PS 4.360.375; 4.417.916; 4.563.212; 3.429.827; 3.577.515; 3.959.464 und 4.640.709.

Ein anderes Verfahren, das zur Mikroinkapselung von aktiven Stoffen eingesetzt wird, ist das Sprühtrocknen. US-PS 4.244.836 betrifft einen Mikroinkapselungsprozeß unter Anwendung von Sprühtrocknung. Bei diesem Prozeß wird eine flüssige, wasserunlösliche Phase in einer wäßrigen Phase dispergiert. Die flüssige, wasserunlösliche Phase können Stoffe wie Pflanzenschutzmittel sein. Die wäßrige Phase ist eine wasserlösliche Polyvinylalkohollösung. Die wasserunlösliche Phase wird in der wäßrigen Phase unter Einsatz eines Rührwerkes oder eines Homogenisierungsgerätes dispergiert, um Tröpfchen der wasserunlöslichen Phase mit einem Durchmesser von 1 bis 50 Mikrometer innerhalb der wäßrigen Phase zu erzeugen. Die Dispersion wird anschließend in einem Strom heißer Luft versprüht (sprühgetrocknet). Durch das Sprühtrocknen wird die wäßrige Dispersion dehydratisiert und ein trockenes pulverförmiges Mikrokapselformat erzeugt. Andere Patente, bei denen eine Sprühtrockentechnik für die Mikroinkapselung eingesetzt wird, sind US-PS 4.286.020; 4.353.962 und 4.690.786.

Aktive Stoffe, die mikroeingekapselt werden können, umfassen Pflanzenschutzmittel wie Herbizide. Viele herkömmliche Herbizide, vor allem auf Dinitroanilin basierende Herbizide, enthaltenen Nitrosamin-Verunreinigungen. Da Nitrosamine als Karzinogene ermittelt wurden und da die gültigen Regierungsgesetze die Menge von Nitrosaminen, die Herbizide enthalten dürfen, begrenzen, ist es wünschenswert, den Anteil der in Herbiziden vorhandenen Nitrosamine, besonders Trifluralin, zu verringern. Es sind verschiedene Methoden zur Reduzierung des Anteils an Nitrosamin-Verunreinigungen in Herbiziden bekannt, wie aus den US-PS 4.335.260; 4.338.473; 4.440.962; 4.501.608 und 4.537.992 hervorgeht. Diese bekannten Methoden zur Reduzierung der Nitrosaminverunreinigungen umfassen jedoch im allgemeinen verhältnismäßig teure und komplizierte chemische Prozesse. Daher wird schon lange eine relativ einfache, wirksame und billige Methode zur Reduzierung der Nitrosaminverunreinigungen in Herbiziden verlangt.

Von einigen Herbiziden ist bekannt, daß sie in zwei oder mehr polymorphen Formen bestehen. Beispielsweise legt US-PS 4.082.537 dar, daß N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylylidin (auch als N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin bekannt) in zwei charakteristischen polymorphen Formen besteht: einer gelben mikrokristallinen Form und einer orangefarbenen makrokristallinen Form. Das gelbe Polymorph hat, obwohl es für weniger stabil als das orangefarbene Polymorph gehalten wird, den Vorteil, daß es sich langsamer aus wäßrigen Dispersionen ausscheidet, wie sie mit Sprüheinrichtungen angewandt werden. Das gelbe Polymorph findet sich in frisch zubereitetem N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylylidin, das sich mit der Alterung langsam in das orangefarbene Polymorph verwandelt. Wenn jedoch Natriumdioctylsulfosuccinat zu dem geschmolzenen N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylylidin gegeben wird, worauf Kühlung, Verfestigung und Umwandlung in ein oberflächenaktives Pulver folgen, dann bildet die Verbindung haltbare wäßrige Dispersionen des gelben Polymorphs. Die Produktion herbizider Dispersionen, die beständiger als die bekannten herbiziden Dispersionen sind, ist daher erforderlich.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Allgemein gesagt betrifft die Erfindung herbizide Zusammensetzungen in einer erwünschten polymorphen Form und ein Verfahren zur Mikroinkapselung dieser herbiziden Zusammensetzungen. Genauer ausgedrückt betrifft die Erfindung eine herbizide Zusammensetzung, die α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin (Trifluralin) aufweist, das eine

polymorphe Form hat, die durch eine gelbe Farbe und einen Schmelzpunkt von annähernd 41 bis 43°C gekennzeichnet ist. Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren, bei dem die gelbe polymorphe Form von Trifluralin als ein Herbizid eingesetzt wird. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Mikroinkapselung niedrigschmelzender landwirtschaftlich aktiver Stoffe, wie z. B. Trifluralin. Der Mikroinkapselungsprozeß umfaßt die Schritte der Erwärmung eines niedrigschmelzenden, mit Wasser unvermischbaren, landwirtschaftlich aktiven Materials bis in einen geschmolzenen Zustand. Das geschmolzene aktive Material wird anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers bei einer Temperatur zusammengebracht, die ausreicht, um das aktive Material in seinem geschmolzenen Zustand zu halten. Das aktive Material wird danach in der wäßrigen Lösung dispergiert oder emulgiert, so daß das aktive Material eine primäre Teilchengröße von annähernd 0,1 bis 10 Mikrometer hat. Die resultierende Dispersion oder Emulsion wird anschließend bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur sprühgetrocknet, um das aktive Material in dem Polymer mikroeingzukapseln.

In einem erfindungsgemäßen Aspekt handelt es sich bei dem aktiven Material, das mikroeingekapselt wird, um die gelbe polymorphe Form von Trifluralin (α, α, α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin). In einem anderen erfindungsgemäßen Aspekt wird das aktive Material, das mikroeingekapselt wird, aus der N-(1-ethylpropyl)3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin; 3,5-Dibromo-4-hydroxybenzonnitril-octanoat; 4-Hydroxy-3,5-diiodobenzonnitril-octanoat und Methyl-N,N-dimethyl-N-[(methylcarbonyl)oxy]-1-thioxamimidat umfassenden Gruppe gewählt.

In einem anderen Ausführungsbeispiel betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Mikroeingekapseln einer bestimmten polymorphen Form eines hochschmelzenden landwirtschaftlich aktiven Materials. Der Mikroinkapselungsprozeß besteht aus den Schritten von Zerkleinerung eines hochschmelzenden mit Wasser unvermischbaren aktiven Materials bis zu einer primären Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer. Das zerkleinerte aktive Material wird anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers so vereinigt, daß das aktive Material in der wäßrigen Lösung dispergiert oder emulgiert ist. Die resultierende Dispersion oder Emulsion wird danach bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur sprühgetrocknet, damit das aktive Material in dem Polymer eingekapselt wird. In einem erfindungsgemäßen Aspekt handelt es sich bei dem aktiven Material um Tetrachloroisophthalonitril (Chloro halonil). In einem anderen erfindungsgemäßen Aspekt ist das aktive Material 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin (Atrazin).

Ein anderes erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel betrifft ein Verfahren zur Reduzierung von Nitrosamin-Verunreinigungen in Herbiziden. Das Verfahren umfaßt die Schritte von Dispergieren oder Emulgieren eines mit Wasser unvermischbaren, Nitrosamin enthaltenden Herbizids in einer wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymers, so daß das dispergierte oder emulgierte Herbizid eine zwischen etwa 0,1 und 10 Mikrometer liegende Teilchengröße hat. Die resultierende Dispersion oder Emulsion wird anschließend bei einer zwischen etwa 50 und 220°C liegenden Temperatur sprühgetrocknet, so daß es zur Mikroinkapselung des Herbizids in dem Polymer kommt, wodurch die Menge von Nitrosamin in dem mikroeingekapselten Herbizid reduziert wird. In einem erfindungsgemäßen Aspekt handelt es sich bei dem aktiven Material um Trifluralin.

Ein weiteres erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel betrifft ein Verfahren für die Erzeugung der verlangten polymorphen Form der aktiven Stoffe, die zwei oder mehr wärmeveränderliche polymorphe Formen aufweisen. Das Verfahren besteht aus den Schritten von Erwärmung eines mit Wasser unvermischbaren aktiven Materials, das zwei oder mehr wärmeveränderliche polymorphe Formen zeigt, bis in einen flüssigen Zustand, wobei sich das aktive Material vor der Erwärmung in einem polymorphen Zustand befindet. Das geschmolzene aktive Material wird anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers bei einer Temperatur vereinigt, die ausreicht, um das aktive Material im geschmolzenen Zustand zu halten. Das aktive Material wird danach so in der wäßrigen Lösung dispergiert oder emulgiert, daß das aktive Material eine zwischen annähernd 0,1 und 10 Mikrometer liegende primäre Teilchengröße aufweist. Die resultierende Dispersion oder Emulsion wird dann sprühgetrocknet, damit das aktive Material in dem Polymer mikroeingekapselt wird. Das mikroeingekapselte aktive Material wird dann bis auf eine unter dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegende Temperatur gekühlt, wodurch das mikroeingekapselte aktive Material eine andere polymorphe Form bekommt.

Daher besteht eine Aufgabe der Erfindung in der Bereitstellung von verbesserten landwirtschaftlich aktiven Zusammensetzungen.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe besteht in der Schaffung eines Verfahrens, bei dem als Herbizide die verlangte polymorphe Form von Herbiziden, vor allem Trifluralin, angewendet wird.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Mikroinkapselung von niedrigschmelzenden landwirtschaftlich aktiven Stoffen.

Eine zusätzliche erfindungsgemäße Aufgabe betrifft ein verbessertes Verfahren zur Mikroinkapselung von Trifluralin.

Noch eine andere erfindungsgemäße Aufgabe ist die Schaffung von Herbiziden mit besserer Haltbarkeit.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe besteht in der Bereitstellung von Trifluralin in einer festen, fließfähigen Form.

Noch eine erfindungsgemäße Aufgabe betrifft die Erzeugung von polymorphen Herbiziden in einer Form, die verbesserte biologische Aktivität besitzt.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe sieht die Bereitstellung mikroeingekapselter landwirtschaftlich aktiver Stoffe vor, die von einer festen Form über den Schmelzpunkt des aktiven Materials in eine feste Form zurückgeführt werden können.

Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe ist ein verbessertes Verfahren zur Mikroinkapselung hochschmelzender landwirtschaftlich aktiver Stoffe.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe betrifft die Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Reduzierung von Nitrosamin-Verunreinigungen in Herbiziden.

Eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe besteht in einem verbesserten Verfahren zur Umwandlung von landwirtschaftlich aktiven Stoffen aus einer polymorphen Form in eine andere und zum Halten oder Bewahren des aktiven Materials in der anderen polymorphen Form.

Diese und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden nach dem Lesen der folgenden ausführlichen Beschreibung der dargelegten Ausführungsbeispiele und der beigefügten Ansprüche deutlich werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

In den Zeichnungen stellen dar

Fig. 1: eine vereinfachte graphische Darstellung der Dehydratisierung eines Emulsionströpfchens;

Fig. 2: eine vereinfachte graphische Darstellung des Emulsionströpfchens von Fig. 1 nach dem Trocknen, das eingekapselte Trifluralin zeigt;

Fig. 3: eine Differenz-Meßkalorimetrie-Kurve des orangefarbenen Polymorphs von Trifluralin;

Fig. 4: eine Differenz-Meßkalorimetrie-Kurve des gelben Polymorphs von Trifluralin;

Fig. 5: eine Differenz-Meßkalorimeter-Kurve eines Gemischs von gelbem und orangefarbenem Polymorph von Trifluralin.

Ausführliche Beschreibung der dargelegten Ausführungsbeispiele

Die Erfindung betrifft die Mikroinkapselung von landwirtschaftlich aktiven Stoffen wie Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Nematiziden, Mitiziden und Pflanzenwachstumsregulatoren. Die erfindungsgemäß nützlichen landwirtschaftlich aktiven Stoffe lassen sich allgemein in zwei Arten von Verbindungen einteilen: niedrigschmelzende und hochschmelzende.

Niedrigschmelzende landwirtschaftlich aktive Stoffe sind im allgemeinen diejenigen, deren Schmelzpunkte unter etwa 130°C liegen; hochschmelzende landwirtschaftlich aktive Stoffe sind im allgemeinen solche mit über etwa 130°C liegenden Schmelzpunkten. Diese landwirtschaftlich aktiven Stoffe sind außerdem unter Umgebungs- oder Raumtemperaturbedingungen (annähernd 20°C) fest.

Ein dargelegtes erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel betrifft einen Prozeß für die Mikroinkapselung niedrigschmelzender landwirtschaftlich aktiver Stoffe. Bei diesem niedrigschmelzenden Prozeß ist die chemische Beschaffenheit des landwirtschaftlich aktiven Materials im allgemeinen nicht kritisch. Was die physikalischen Eigenschaften betrifft, so muß das landwirtschaftlich aktive Material im wesentlichen unversmischbar mit Wasser sein und muß natürlich niedrigschmelzend sein, wie oben erläutert wurde. Das landwirtschaftlich aktive Material muß auch im wesentlichen in bezug auf das Material, das die Mikrokapselwand bildet, inert sein, wie später weiter beschrieben wird.

Der niedrigschmelzende Mikroinkapselungsprozeß wird durch die Bereitstellung einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, filmbildenden Polymers begonnen. Das niedrigschmelzende landwirtschaftlich aktive Material wird dann bis auf eine über seinem Schmelzpunkt liegende Temperatur erwärmt, so daß das normalerweise feste Material flüssig wird. Das flüssige aktive Material wird anschließend mit der wäßrigen Phase zusammengebracht. Die Temperatur der wäßrigen Phase muß so sein, daß, wenn das geschmolzene aktive Material zugesetzt wird, das geschmolzene aktive Material flüssig bleibt. Allgemein gesagt, die Temperatur der wäßrigen Phase muß daher bei dem oder über dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegen. Das aktive Material wird danach in der wäßrigen Phase dispergiert oder emulgiert, indem mit einer entsprechenden, im Fachgebiet allgemein bekannten Vorrichtung kräftig gerührt oder gemischt wird, z.B. mit Mischern oder Homogenisatoren mit hoher Scherung. Das Ziel dieses Dispergier- oder Emulgierschrittes besteht in der Umwandlung des geschmolzenen aktiven Materials in eine Vielzahl von winzigen Flüssigkeitströpfchen, die gleichmäßig in der wäßrigen Phase verteilt sind. Daher sollte der Dispergier- oder Emulgierschritt so ausgeführt werden, daß Tröpfchen von flüssigem aktivem Material mit einer zwischen annähernd 0,1 und 10 Mikrometer, vorzugsweise zwischen annähernd 0,8 und 2,0 Mikrometer, liegenden primären Teilchengröße entstehen.

Die resultierende Dispersion oder Emulsion des aktiven Materials in der wäßrigen Phase wird anschließend sprühgetrocknet, wozu herkömmliche, dem Fachmann gut bekannte Sprühtrocknungseinrichtungen eingesetzt werden. Der Sinn der Sprühtrocknung der Dispersion oder Emulsion ist ihre Dehydratisierung (Fig. 1), um dadurch eine Kapselwand des filmbildenden Polymers um die Tröpfchen des aktiven Materials zu bilden. Zur Ausführung dieses Dehydratisierungsschrittes wird die Dispersion oder Emulsion bei einer zwischen annähernd 50 und 220°C liegenden Temperatur sprühgetrocknet. Beim Einsatz herkömmlicher Sprühtrocknungseinrichtungen sollte das Sprühtrocknen unter Anwendung einer Lufteinlaßtemperatur zwischen etwa 110 und 220°C, vorzugsweise zwischen etwa 180 und 200°C, ausgeführt werden. Es wird eine Luftauslaßtemperatur zwischen etwa 50 und 120°C, vorzugsweise zwischen etwa 90 und 100°C, angewendet. Durch den Sprühtrocknungsprozeß entsteht ein trockenes fließfähiges Produkt, das das aktive Material enthält. Das fließfähige Produkt, das den durch den Sprühtrocknungsprozeß gebildeten Wirkstoff enthält, wird im allgemeinen eine zwischen annähernd 10 und 500 Mikrometer liegende Teilchengröße aufweisen (Fig. 2).

Wie oben gesagt wurde, ist die chemische Beschaffenheit des niedrigschmelzenden landwirtschaftlich aktiven Materials bei dem niedrigschmelzenden Mikroinkapselungsprozeß im allgemeinen nicht kritisch. Beispiele für niedrigschmelzende landwirtschaftlich aktive Stoffe, die für die Erfindung eingesetzt werden können, sind folgende: Senoxan, Cycloxydim, Chlorpropham, Diclofop-Methyl, Alachlor, Fluchloralin, Bormoxynil Octanoat-Ester, Ioxynil-Octanoat-Ester, Trifluralin, Pendimethalin, Cyometrinil, Ethalfluralin, Benfluralin, Oxyfluorfen, Ethofumesat, Flamprop-Isopropyl, Napropamid, Benazolin(ester), Monolinuron, Flamprop-Methyl, Bifenox, Fenoxaprop-Ethyl, Propham, Oxadiazon, Mecoprop, Propanil, Prometon, Quizalofop-Ethyl, Linuron, Isocarbamid, Metobromuron, Chlorbromuron, Dazomet, Neburon, Terbutryn, Chlormethoxynil, Hexazinon, Dichlorprop, MCPA, Prometryn, Carbetamid, Methabenzthiazuron, Desmedipham, Methazol, Terbumaton, Prodiamin, Metribuzin, Quinalphos, Butocarbonyl, Permethrin, EPN, Methidathion, Chlorpyrifos, Phosalon, Dimethoat, Methamidophos, Fenprothrin, Calithion, Fenoxycarb, Azinphos-Ethyl, Cypermethrin, Tetramethrin, Azinphos-Methyl, MTMC, Methomyl, Xylcarb, Cloethocarb, Trichlorfon, Acephat, Amitraz, MIPC, Propoxur, Aminocarb, Aldicarb, Beltamethrin, Trimethacarb, Dioxacarb, Methiocarb, Bendiocarb, Vamidothion, Oxamyl und Hexythiazox.

Die Menge des der wäßrigen Phase zugesetzten aktiven Materials ist nicht besonders kritisch, liegt aber im allgemeinen zwischen etwa 5 und 75 Ma.-%, vorzugsweise etwa zwischen 30 und 50 Ma.-%. Die wäßrige Phase besteht aus einer Lösung, die zwischen etwa 1 und 50 Ma.-%, vorzugsweise zwischen etwa 5 und 20 Ma.-%, eines wasserlöslichen filmbildenden Polymers aufweist. Wenn die oben angeführten Konzentrationen von aktivem Material und filmbildendem Polymer angewandt werden, dann bildet das aktive Material annähernd zwischen 10 und 90 Ma.-%, vorzugsweise zwischen annähernd 50 und 90 Ma.-%, des fertigen mikroeingekapselten Produktes.

Die erfindungsgemäß anwendbaren wasserlöslichen, filmbildenden Polymere sind nicht besonders kritisch. Es kann jedes

geeignete wasserlösliche, filmbildende Polymer eingesetzt werden. Beispiele für wasserlösliche, filmbildende Polymere, die eingesetzt werden können, sind: Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärken, modifizierte Stärken, Alginat, Hydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylcellulosederivate, Poly(Acrylsäure) und Homologa sowie Salze davon, Polyacrylamid, Naturgummiarten, wie Gummiarabikum, Dextrine und Proteine, wie Gelatine und Casein. Ein besonders brauchbares wasserlösliches, filmbildendes Polymer ist Polyvinylalkohol mit einem zwischen etwa 75% und 99%, vorzugsweise zwischen annähernd 85% und 90%, liegenden Hydrolysegrad, und einer relativen Molekülmasse zwischen etwa 10000 und 100000, vorzugsweise zwischen annähernd 10000 und 30000.

Der wäßrigen Phase können auch Zusatzstoffe zur Modifizierung der Beschaffenheit der Mikrokapselpolymerwand zugesetzt werden. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind Weichmacher, Netzmittel und Antibackmittel.

Als Teil der Erfindung wurde entdeckt, daß verschiedene landwirtschaftlich aktive Stoffe in mehr als einer polymorphen Form bestehen, von denen eine bevorzugte Eigenschaften hat. Diese aktiven Stoffe bestehen in ihrem natürlichen Zustand im allgemeinen in einer polymorphen Form. Dieser natürliche Zustand ist gewöhnlich die stabilere polymorphe Form. Einige dieser aktiven Stoffe können aus der stabileren polymorphen Form in eine andere, weniger stabile polymorphe Form durch Erhitzen des aktiven Materials und danach Abkühlen zur Gewinnung der verlangten Form umgewandelt werden. Im allgemeinen wird durch Erhitzen des aktiven Materials auf eine über ihrem Schmelzpunkt liegende Temperatur zumindest ein Teil des aktiven Materials aus der stabilen polymorphen Form nach Wiederverfestigung in eine weniger stabile polymorphe Form umgewandelt. Ein höherer Umwandlungsgrad wird jedoch erreicht, wenn das aktive Material aus seiner geschmolzenen Form einwandfrei abgekühlt wird. Außerdem wurde entdeckt, daß durch eine zusätzliche, etwas über dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegende Wärmebehandlung bei der Verfestigung ein höherer Grad der Umwandlung in die weniger stabile polymorphe Form erzeugt wird.

Landwirtschaftlich aktive Stoffe, von denen entdeckt wurde, daß sie in zwei oder mehr polymorphen Formen vorkommen, umfassen: α, α, α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin; N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin; Tetrachloroisophthalonitril, 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-S-triazin, 4-Hydroxy-3,5-diodobenzonitrilactanoat und Methyl-N,N-dimethyl-N-[(methylcarbonyl)oxy]-1-thiooxamimidat. Die oben angeführten aktiven Stoffe sind alle niedrignschmelzende, mit Wasser unvermischbare landwirtschaftlich aktive Stoffe, außer Tetrachloroisophthalonitril und 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-S-triazin, die hochschmelzend sind. In der folgenden Tabelle sind die obengenannten aktiven Stoffe sowie die Farbe und die Schmelzpunkte ihrer beiden polymorphen Formen aufgeführt.

Tabelle 1

Aktives Material	Stabiles Polymorph		weniger stabiles Polymorph	
	Farbe	MP °C	Farbe	MP °C
α, α, α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propyl-p-toluidin	orange	46-49	gelb	41-43
N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin	orange	56-59	gelb	52-55
Tetrachloroisophthalonitril	weiß	250-251	weiß	247-248
4-Hydroxy-3,5-diodobenzonitrilactanoat	gelbbraun	57-59	gelbbraun	53-56
Methyl-N,N-dimethyl-N-[(methylcarbonyl)oxy]-1-thiooxamimidat	weiß	108-110	weiß	100-102
2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin	weiß	182-185	weiß	174-178

Außerdem zeigt Fig. 1 den Schmelzpunkt der orangefarbenen polymorphen Form von Trifluralin, Fig. 4 den Schmelzpunkt der gelben polymorphen Form von Trifluralin und Fig. 5 die relativen Schmelzpunkte eines Gemischs der gelben und orangefarbenen polymorphen Formen von Trifluralin. Diese Kurven zeigen eindeutig die kennzeichnende Schmelzendothemer der beiden polymorphen Formen von Trifluralin.

Der erfindungsgemäße niedrignschmelzende Mikroinkapselungsprozeß ist besonders gut für die Verwendung der oben angeführten Stoffe geeignet. Unter Umgebungsbedingungen hat die weniger stabile polymorphe Form die Neigung, sich in die stabile polymorphe Form umzuwandeln. Es wurde aber überraschenderweise entdeckt, daß das aktive Material in der weniger stabilen polymorphen Form durch Mikroinkapselung als aktives Material erhalten bleibt und seine weniger stabile polymorphe Form beibehält. Der Mikroinkapselungsprozeß bietet daher einen Mechanismus, mit dessen Hilfe die weniger stabile polymorphe Form des aktiven Materials über verhältnismäßig lange Zeiträume lagerfähig gemacht werden kann oder zumindest in der weniger stabilen polymorphen Form bis zum Verwendungszeitpunkt gehalten werden kann.

Es stellt auch einen Aspekt der Erfindung dar, daß unerwarteterweise entdeckt wurde, daß einige der obengenannten polymorphen aktiven Stoffe in der weniger stabilen polymorphen Form eine größere biologische Aktivität besitzen als in der stabileren polymorphen Form. Zum Beispiel zeigt die gelbe polymorphe Form von Trifluralin eine höhere herbizide Aktivität als die orangefarbene polymorphe Form von Trifluralin. Einige der weniger stabilen polymorphen Formen der aktiven Stoffe besitzen auch gegenüber der stabilen polymorphen Form bessere physikalische Eigenschaften und zwar hinsichtlich der Dispergierbarkeit in Wasser und der Haltbarkeit von wäßrigen Dispersionen davon. Zum Beispiel besitzt die gelbe polymorphe Form von Trifluralin bessere Eigenschaften der Dispergierbarkeit in Wasser und der Lagerfähigkeit im Vergleich zu der orangefarbenen polymorphen Form von Trifluralin.

Die niedrignschmelzenden polymorphen landwirtschaftlich aktiven Stoffe werden bei dem erfindungsgemäßen niedrignschmelzenden Mikroinkapselungsprozeß in der gleichen Weise wie die anderen obengenannten niedrignschmelzenden aktiven Stoffe verarbeitet. Anfangs befindet sich das niedrignschmelzende aktive Material in seiner stabilsten polymorphen Form. Das aktive Material wird dann bis zu einem flüssigen Zustand erhitzt. Das flüssige aktive Material wird danach mit der wäßrigen Lösung des filmbildenden Polymers vereinigt, und die Kombination wird so gerührt, daß das flüssige aktive Material in der wäßrigen Phase dispergiert oder emulgiert wird. Die resultierende Dispersion oder Emulsion wird dann zum Mikroinkapseln des aktiven Materials sprühgetrocknet. Das resultierende Produkt ist ein trockenes fließfähiges Pulver oder Granulat. Nach dem Erwärmen in Verbindung mit dem Sprühtrocknen wird das mikroeingekapselte aktive Material wieder Umgebungstemperatur annehmen. Bei Umgebungstemperatur wird das innerhalb der Mikrokapsel befindliche aktive Material

wieder zur festen Phase zurückkehren. Durch die Wiederverfestigung des aktiven Materials, die nach dem Schmelzen und Sprühtrocknen des aktiven Materials erfolgt, wird das aktive Material allgemein von dem stabilen Polymorph in das weniger stabile Polymorph umgewandelt. Daher ist das Ergebnis des Mikroinkapselungsprozesses die Mikroinkapselung der weniger stabilen polymorphen Form des aktiven Materials.

Wenn die Mikrokapseln einfach nur Umgebungs- oder Raumtemperatur (annähernd 20°C) annehmen können, kann die Umwandlung des aktiven Materials vom stabilen Polymorph in das weniger stabile Polymorph möglicherweise keine vollständige Umwandlung sein. Daher werden die Mikrokapseln, um den Prozentsatz der Umwandlung in das weniger stabile Polymorph zu erhöhen, nach der Sprühtrocknung schnell auf eine zwischen etwa -20 und 30°C, vorzugsweise zwischen etwa -5 und 5°C, liegende Temperatur abgekühlt. Nach dem Kühlschritt, wenn die Mikrokapseln wieder Umgebungstemperatur erreicht haben, wird der Umwandlungsgrad des aktiven Materials in das weniger stabile Polymorph besser sein.

Es wurde außerdem entdeckt, daß der Umwandlungsgrad des aktiven Materials vom stabilen Polymorph in das weniger stabile Polymorph verbessert werden kann, wenn die Mikrokapseln nach dem Kühlschritt einer längeren Wärmebehandlung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unterzogen werden. Daher können die Mikrokapseln nach dem Kühlschritt auf eine über dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegende Temperatur erwärmt werden, vorzugsweise auf eine zwischen etwa 50 und 60°C liegende Temperatur, und zwar so lange, wie zur Verbesserung der Umwandlung in das weniger stabile Polymorph nötig ist; vorzugsweise etwa 30 bis 90 Minuten lang. Das Ergebnis dieses zusätzlichen Wärmebehandlungsschrittes ist die Verbesserung des Umwandlungsgrades des aktiven Materials in das weniger stabile Polymorph.

Außer dem zweiten Wärmebehandlungsschritt wurde entdeckt, daß der Umwandlungsgrad des polymorphen aktiven Materials erhöht werden kann, wenn Kristallisationsinitiatoren oder -stabilisatoren eingesetzt werden. Stoffe, von denen ermittelt wurde, daß sie die Bildung (Kristallisation) von aktivem Material in der weniger stabilen polymorphen Form stabilisieren oder es darin erhalten, umfassen: organische Säuren und Salze wie Benzoesäure, Natriumbenzoat, Salicylsäure, 3-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxybenzoesäure, Dinitroaniline wie N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin, 3,5-Dinitro-N⁴,N⁴-dipropylsulfanilamid und 2-Dipropylamino-3,5-dinitrobenzotrifluorid; und oberflächenaktive Mittel wie Polyoxyethylen(2)cetylether, Polyoxyethylen(8)stearat, Diethylenglycolmonostearat, Polyethylenglycol 400 monostearat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioléat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen(20)sorbitanmonooleat und Nonylphenol-4-Mol-ethoxylat. Stoffe, von denen ermittelt wurde, daß sie dazu beitragen, das aktive Material in der weniger stabilen polymorphen Form zu halten oder zu stabilisieren, umfassen: oberflächenaktive Mittel, wie Natrium- oder Calciumdodecylbenzonsulfonat, Tetranatrium N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-octadecylsulfosuccinamat, Dioctylester von Natriumsulfosuccinsäure, Natrium N-methyl-N-oleoylaurat, Sorbitanmonolaurat, Tetramethyldecylenediol und Dodecylphenol-9-Mol-ethoxylat.

Die Kristallisationsinitiatoren können der wäßrigen Phase zugegeben werden, bevor darin die Dispersion oder Emulgierung des aktiven Materials erfolgt. Alternativ können die Kristallisationsinitiatoren dem geschmolzenen aktiven Material vor der Dispersion oder Emulgierung in der wäßrigen Phase zugesetzt werden. Die Menge des Kristallisationsinitiators, der der wäßrigen Phase oder dem geschmolzenen aktiven Material zugegeben wird, ist die Menge, die die Bildung des verlangten Polymorphs fördert, und liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,1 und 10 Ma.-%, vorzugsweise zwischen etwa 0,5 und 2 Ma.-%.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kristallisationsinitiatoren wurde überraschend entdeckt, daß die weniger stabile polymorphe Form des aktiven Materials nach der Mikroinkapselung einem wiederholten Temperaturzyklus durch den Schmelzpunkt des aktiven Materials unterzogen werden kann, und daß sie nach dem Kühler auf Umgebungs- oder Raumtemperatur wieder in die feste, weniger stabile polymorphe Form zurückkehren wird. Solche Bedingungen eines Temperaturzyklus sind häufig unter typischen Lagerungsbedingungen anzutreffen. Daher wird das mikroeingekapselte, weniger stabile, polymorphe aktive Material durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kristallisationsinitiatoren länger lagerfähig. Die niedrighschmelzenden aktiven Stoffe, die für die Erfindung von Nutzen sind, umfassen Dinitroanilinherbizide. Es ist allgemein bekannt, daß Nitrosamine bei dem typischen Herstellungsverfahren für Dinitroaniline als Nebenreaktionsprodukt erzeugt werden. Nitrosamine sind natürlich als Karzinogene bekannt. Durch staatliche Gesetze werden genaue Grenzen für die zulässigen Mengen von Nitrosaminen festgelegt, die in Herbiziden enthalten sein dürfen. Es wurde unerwarteterweise entdeckt, daß durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Mikroinkapselungsverfahrens für das Einkapseln von aktiven Stoffen, die ursprünglich Nitrosamine als eine Verunreinigung enthalten, die Menge an Nitrosaminen in dem mikroeingekapselten Produkt reduziert wird.

Speziell ein Dinitroanilinherbizid wie Trifluralin kann bis zu 50 Teile pro Million Nitrosamin als Verunreinigung vom Herstellungsprozeß enthalten. Allgemein wird der Nitrosamingehalt durch Erwärmen der Dinitroanilinherbizide erhöht. Durch die Mikroinkapselung eines derartigen Trifluralins unter Anwendung des erfindungsgemäßen niedrighschmelzenden Mikroinkapselungsverfahrens ergab sich jedoch überraschend, daß das mit Hilfe dieses Prozesses mikroeingekapselte Trifluralin geringere Nitrosaminverunreinigungen im Vergleich zu dem ursprünglichen Trifluralinmaterial vor der Mikroinkapselung mit Hilfe dieses Verfahrens enthält. Wenn auch der Mechanismus, durch welchen die Nitrosamine aus dem aktiven Material entfernt werden, nicht geklärt ist, so wird angenommen, daß die Entfernung von Wasser aus den Mikrokapseln während des Sprühtrockenprozesses die Nitrosamine aus den Mikrokapseln dampfdestilliert, und dadurch die Menge der in den Mikrokapseln verbleibenden Nitrosamine verringert.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Mikroinkapselung hochschmelzender aktiver Stoffe. In der Praxis des hochschmelzenden Mikroinkapselungsverfahrens werden die gleichen wäßrigen Lösungen von filmbildenden Polymeren eingesetzt, wie sie bei dem oben beschriebenen niedrighschmelzenden Mikroinkapselungsprozeß zur Anwendung kommen. Da aber die hochschmelzenden aktiven Stoffe bei den im Prozeß auftretenden Temperaturen fest sind, ist es erforderlich, das hochschmelzende aktive Material zu einer verhältnismäßig kleinen Teilchengröße zu mahlen. Allgemein gesagt sollte das hochschmelzende aktive Material zu einer zwischen annähernd 0,1 und 10 Mikrometer liegenden Teilchengröße gemahlen werden. Die für die Zerkleinerung des hochschmelzenden aktiven Materials eingesetzte jeweilige Vorrichtung ist nicht kritisch und verschiedene geeignete Anlagentypen sind den Fachleuten durchaus bekannt.

Nachdem das hochschmelzende aktive Material zu einer entsprechenden Teilchengröße gemahlen wurde, wird es mit der wäßrigen Lösung des filmbildenden Polymers zusammengebracht. Die wäßrige Lösung wird während der Zugabe des zerkleinerten aktiven Materials gerührt, damit das aktive Material vollständig und gleichmäßig in der wäßrigen Lösung dispergiert wird. Das Rühren wird bis zur Sprühtrocknung der resultierenden Dispersion fortgesetzt.

Die Dispersion des gemahlenden, hochschmelzenden aktiven Materials in der wäßrigen Lösung des filmbildenden Polymers wird anschließend in der gleichen Weise wie bei dem niedrighschmelzenden Mikroinkapselungsprozeß sprühgetrocknet. Eine einwandfreie Verpackung des sprühgetrockneten eingekapselten aktiven Materials hat wichtige Vorteile. Im allgemeinen kann jede Art Verpackung wie Flaschen, Kannen, Beutel und dergleichen verwendet werden, so lange eine ausreichende Feuchtigkeitsabdichtung vorhanden ist, um das Zusammenbacken des Produktes infolge Feuchtigkeitsabsorption aus der Luft bei der Lagerung zu verhindern.

Zum Beispiel kann die verlangte polymorphe Form von Trifluralin durch schnelles Abkühlen vor oder nach dem Verpacken erzeugt werden. Falls erforderlich, kann alles unerwünschte polymorphe Material, das in dem sprühgetrockneten Produkt vorhanden ist, durch erneutes Schmelzen vor der raschen Abkühlung auf eine zwischen -20 und 30°C liegende Temperatur entfernt werden. Das Erhitzen kann mit jeder beliebigen geeigneten Vorrichtung, wie einem Ofen oder Schalenerwärmung, Wirbelbettheritzen und dergleichen vorgenommen werden. Das Produkt kann vor oder nach den Erwärmungs- und Kühlsritten verpackt werden, aber die endgültige Abdichtung der Verpackung vor dem Kühlschritt wird bevorzugt.

Alternativ läßt sich eine hohe Ausbeute des verlangten Polymorphs durch langsames Abkühlen auf eine zwischen -20 und 30°C liegende Temperatur erzielen. Bei dieser Methode kann das Produkt erhitzt werden, wenn es zur Beseitigung irgendwelchen unerwünschten Polymorphs erforderlich ist, aber die Verpackung sollte vor der langsamen Abkühlung des sprühgetrockneten Produktes verschlossen werden. Durch diesen Prozeß wird das verlangte Polymorph in hoher Ausbeute gewonnen.

Überraschenderweise kann Trifluralin in dem nach der obigen Methode hergestellten und verpackten sprühgetrockneten Produkt bei über seinem Schmelzpunkt liegenden Raumtemperaturen gelagert werden, ohne daß seine physikalischen Eigenschaften beeinträchtigt werden oder das unerwünschte Polymorph erzeugt wird.

Das erfindungsgemäß mikroinkapselte aktive Material ist eine trockene, fließfähige, pulverförmige Substanz. Das mikroeingekapselte aktive Material kann ohne Schwierigkeiten in Wasser zur Bildung einer sprühfähigen Zusammensetzung dispergiert werden. Wenn das mikroeingekapselte aktive Material zu Wasser gegeben wird, löst sich das wasserlösliche, filmbildende Polymer, das die Wand der Mikrokapsel bildet, leicht auf. Das Ergebnis ist eine wäßrige Dispersion des aktiven Materials. Die wäßrige Dispersion des aktiven Materials kann dann in herkömmlicher Weise eingesetzt werden, beispielsweise durch Spritzen einer zu behandelnden Fläche.

In bezug auf die weniger stabile polymorphe Form aktiver Stoffe, wie die gelbe polymorphe Form von Trifluralin, bietet die Erfindung eine Möglichkeit, um die weniger stabile polymorphe Form relativ lagerfähig zu machen. Wenn gewünscht, kann dann eine wäßrige Dispersion der weniger stabilen polymorphen Form des aktiven Materials hergestellt und auf eine zu behandelnde Fläche aufgebracht werden. Speziell im Falle der gelben polymorphen Form von Trifluralin kann eine wäßrige Dispersion des gelben Trifluralins hergestellt und zur Bekämpfung von Unkraut aufgebracht werden. Überraschenderweise wurde entdeckt, daß die weniger stabilen polymorphen Formen der aktiven Stoffe, speziell die gelbe polymorphe Form von Trifluralin, eine größere biologische Wirksamkeit besitzen als die stabilere polymorphe Form. Des weiteren scheinen wäßrige Dispersionen des weniger stabilen polymorphen aktiven Materials stabiler zu sein als wäßrige Dispersionen des stabileren polymorphen aktiven Materials.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung und sollen nicht den in den angeführten Ansprüchen geforderten Geltungsbereich einschränken. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius und alle Prozente in bezug auf die Masse angegeben, wenn nichts anderes gesagt wird.

Beispiel 1

157,0g Wasser werden erhitzt und auf 60°C gehalten. Dazu werden langsam 15,7g teilweise hydrolysiertes Polyvinylalkohol (PVA) mit einem Hydrolysegrad von 87–89% und einer relativen Molekülmasse von 10000–30000 gegeben. Das Gemisch wird gerührt, bis der PVA vollständig gelöst ist. Dieser wäßrigen Lösung werden anschließend 0,1g Natriumdioctylsulfosuccinat zugesetzt. Es wird weiter gerührt, wobei die Temperatur der Lösung auf 60°C gehalten wird. 84,2g Trifluralin in technischer Qualität (α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin) werden durch Erwärmen auf 60°C geschmolzen, dann zu der wäßrigen Lösung gegeben und mit einem Homogenisator mit hoher Scherung emulgiert. Die Teilchengröße der Emulsion wird weiter verringert, indem die Emulsion durch einen Druckventil-Homogenisator geleitet wird, bis eine durchschnittliche Größe von 1,1 Mikrometer erreicht ist.

Die Emulsion wird dann bei einer Lufteinlaßtemperatur von 180°C und einer Luftauslaßtemperatur von 104°C sprühgetrocknet. Es wird ein Sprühtrockner in Laborausführung mit Zerstäubung durch zwei Flüssigkeitsdüsen verwendet.

60g eines trockenen fließfähigen Pulvers mit einer Teilchengröße von 20 bis 25 Mikrometer werden gewonnen. Das Produkt wird anschließend in Folienlaminatbeutel verpackt. Dieses Material wird auf 55 bis 60°C erhitzt, um das Schmelzen des unerwünschten Polymorphs zu garantieren, und dann rasch auf 0°C abgekühlt, um die Verfestigung des Trifluralins herbeizuführen und die verlangte polymorphe Form zu erzeugen. Das Vorhandensein von gelbem Polymorph wird durch die Anwendung von Differentialmeßkalorimetrie (DSC) bestätigt, die eine eindeutige Schmelzendotherrne, die bei 41°C – 43°C erscheint, dem Schmelzpunkt der gelben Form, zeigt.

Das Produkt weist ausgezeichnete Eigenschaften beim Verdünnen mit Wasser auf, es netzt fast sofort und ergibt eine haltbare Suspension beim Stehen.

Das Endprodukt enthält 80 Ma.-% Trifluralin und behält seine biologischen und physikalischen Eigenschaften bei der Lagerung bei Umgebungstemperatur und bei erhöhten Temperaturen.

Beispiel 2

157g Wasser werden auf 60°C erwärmt, und unter leichtem Rühren werden 15,7g teilweise hydrolysiertes Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 87 bis 89% und einer relativen Molekülmasse von 10000 bis 30000 zugesetzt. 83,5g Trifluralin technischer Qualität werden geschmolzen und auf 60°C erhitzt. 0,84g Toximul T-814 werden zu dem flüssigen Trifluralin gegeben, und es wird gerührt, bis eine homogene Mischung erzielt wird. Die flüssige Mischung wird zu der Polymerlösung gegeben, und es wird mit einem Homogenisator mit hoher Scherung gerührt, bis eine gleichmäßige Dispersion gewonnen ist. Ein Druckventilemulgator wird danach eingesetzt, um die Teilchengröße der Tröpfchen auf 1,0 Mikrometer zu reduzieren.

Die auf diese Weise gebildete Emulsion wird unter Einsatz eines Labor-Sprührockners, der mit zwei Flüssigkeitszerstäuberdüsen ausgestattet ist, bei einer Lufteinlaßtemperatur von 180°C und einer Luftauslaßtemperatur von 106°C sprühgetrocknet. Es wird ein fließfähiges Pulver mit einer Teilchengröße von 20 bis 25 Mikrometer gewonnen. Das Pulver wird anschließend in Folienlaminatbeutel verpackt.

Das auf diese Weise gewonnene Pulver wird auf 55°C–60°C erhitzt, um das unerwünschte Polymorph zu schmelzen, danach rasch auf 0°C abgekühlt, so daß sich das Trifluralin technisch als das gelbe Polymorph verfestigt. Das Produkt hat nach dem Verdünnen mit Wasser ausgezeichnete Eigenschaften, befeuchtet rasch und bildet eine haltbare Suspension beim Stehen. Es behält gute physikalische und chemische Eigenschaften bei der Lagerung sowohl bei Umgebungs- als auch bei erhöhten Temperaturen.

Beispiel 3

255 g Wasser werden erwärmt und auf 65°C gehalten, und dazu werden langsam 25,5 g teilweise hydrolysiertes Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 87%–89% und einer relativen Molekülmasse von 10000 bis 30000 gegeben. Das Gemisch wird gerührt, bis der PVA vollständig gelöst ist. Es wird weiterhin gerührt, wobei die Temperatur auf 65°C gehalten wird.

74,5 g Ioxynil in technischer Qualität (4-Hydroxy-3,5-diodobenzonitril) als der Octanoatester werden durch Erwärmen auf 65°C geschmolzen, es wird zu der wäßrigen Lösung gegeben und mit Hilfe eines Homogenisators mit hoher Scherung emulgiert. Die Teilchengröße der Emulsion wird weiterhin reduziert, indem die Emulsion durch einen Druckventilhomogenisator geleitet wird, bis eine durchschnittliche Teilchengröße von 1,2 Mikrometer erreicht ist.

Die Emulsion wird anschließend bei einer Lufteinlaßtemperatur von 180°C und einer Luftauslaßtemperatur von 106°C sprühgetrocknet. Es wird ein Laborsprührockner mit Zerstäubung durch zwei Flüssigkeitsdüsen eingesetzt.

Es werden 50 g eines trockenen fließfähigen Pulvers mit einer Teilchengröße von 20 bis 25 Mikrometer gewonnen. Das Fertigprodukt enthält vorwiegend niedrig-schmelzendes Polymorph (Schmelzpunkt 52°C) mit nur wenigen % des höherschmelzenden Polymorphs (Schmelzpunkt 57°C).

Das Produkt zeigt beim Verdünnen mit Wasser ausgezeichnete Eigenschaften, befeuchtet fast sofort und ergibt beim Stehen eine haltbare Suspension.

Das Endprodukt enthält 70 Ma.-% Ioxyniloctanoat und behält seine physikalischen Eigenschaften bei der Lagerung.

Beispiel 4

232 g Wasser werden auf 60°C erwärmt, und unter leichtem Rühren werden 23,2 g teilweise hydrolysiertes Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 87% bis 89% und einer relativen Molekülmasse von 10000 bis 30000 zugegeben. 76,8 g Bromoxynil in technischer Qualität (3,5-Dibromo-4-hydroxybenzonitril) als der Octanoatester werden durch Erwärmen auf 60°C geschmolzen. Das geschmolzene technische Material wird zu der Polymerlösung gegeben, und es wird mit einem Homogenisator mit hoher Spannung gerührt, bis eine gleichmäßige Dispersion erzielt ist. Anschließend wird ein Druckventilhomogenisator eingesetzt, um die Teilchengröße der Tröpfchen auf 1,0 Mikrometer zu reduzieren.

Die auf diese Weise erzeugte Emulsion wird unter Einsatz eines Laborsprührockners mit einem Düsenzerstäuber für zwei Flüssigkeiten bei einer Lufteinlaßtemperatur von 180°C und einer Luftauslaßtemperatur von 106°C sprühgetrocknet. Es wird ein fließfähiges Pulver mit einer Teilchengröße von 10 bis 25 Mikrometer gewonnen.

Das Produkt schmilzt bei 41,7°C, wie durch DSC ermittelt wurde. Das Fertigprodukt enthält 70 Ma.-% Bromoxyniloctanoat.

Beispiel 5

184 g Wasser werden auf 60°C erwärmt, und unter leichtem Rühren werden 18,4 g teilweise hydrolysiertes Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 87%–89% und einer relativen Molekülmasse von 10000–30000 zugegeben. 31,6 g Pendimethalin in technischer Qualität (N-(1-ethyl-propyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin) werden durch Erwärmen auf 60°C geschmolzen. Das geschmolzene technische Material wird zu der Polymerlösung gegeben und mit einem Homogenisator mit hoher Scherung gerührt, bis eine gleichmäßige Dispersion erzielt ist. Zur Reduzierung der Teilchengröße der Tröpfchen auf 1,3 Mikrometer wird ein Druckventilhomogenisator eingesetzt.

Die auf diese Weise gebildete Emulsion wird unter Einsatz eines Laborsprührockners, der mit einem Zwei-Flüssigkeiten-Düsenzerstäuber ausgestattet ist, bei einer Lufteinlaßtemperatur von 180°C und einer Luftauslaßtemperatur von 106°C sprühgetrocknet. Es wird ein fließfähiges Pulver mit einer Teilchengröße von 20–25 Mikrometer gewonnen.

Das Fertigprodukt enthält 60 Ma.-% Pendimethalin und behält bei der Lagerung seiner physikalischen Eigenschaften sowohl bei Umgebungs- als auch bei erhöhten Temperaturen. Das Endprodukt enthält nur das bei 53,2°C schmelzende Polymorph, wie durch DSC ermittelt. Das Produkt hat nach der Verdünnung mit Wasser ausgezeichnete Eigenschaften, befeuchtet rasch, um eine beim Stehen haltbare Suspension zu bilden.

Beispiel 6

314,0 g Wasser werden erhitzt und auf 60°C gehalten. Dazu werden langsam 31,4 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von annähernd 24000 gegeben. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Auflösung des PVP gerührt. Es werden 1,68 g Natriumdodecylbenzensuslfonat zugesetzt. Das Rühren wird fortgesetzt, wobei die Temperatur auf 60°C gehalten wird.

166,92 g Trifluralin werden durch Erwärmen auf 60°C geschmolzen. Das geschmolzene Trifluralin wird dann zu der wäßrigen Lösung gegeben und mit einem Homogenisator mit hoher Scherung emulgiert. Die Teilchengröße der Emulsion wird durch Hindurchleiten der Emulsion durch einen Druckventilhomogenisator weiter reduziert, bis die durchschnittliche Teilchengröße von 1,1 Mikrometer erreicht ist.

Die Emulsion wird danach bei einer Lufteinlaßtemperatur von 180°C bis 181°C und einer Luftauslaßtemperatur von 106 bis 112°C sprühgetrocknet. Es wird ein trockenes fließfähiges Pulver mit einer Teilchengröße von 20 bis 25 Mikrometer gewonnen. Dieses Produkt wird in einem Beutel versiegelt und eine Stunde lang in einem Heißluftofen bei 55°C gehalten. Der Polyethylenbeutel wird dann folienverpackt und 10 Tage lang bei Raumtemperatur gehalten. Die DSC-Analyse ergibt, daß die Mikrokapseln 87,2% des gelben Trifluralin-Polymorphs und keinen meßbaren Prozentanteil des orangefarbenen Polymorphs enthalten.

Beispiel 7

Es wird nach einem gleichen Prozeß, wie oben in Beispiel 6 beschrieben, gearbeitet, nur hat das PVP eine durchschnittliche relative Molekülmasse von 40 000. Die DSC-Analyse ergibt, daß die Mikrokapseln 77,2% des gelben Trifluralin-Polymorphs und keinen meßbaren Prozentanteil des orangefarbenen Polymorphs enthalten.

Beispiel 8

366,1 g Wasser werden auf 60°C erwärmt, und unter Rühren werden 1,95 Natriumdodecylbenzensulfonat und 29,25 g zu 87% bis 89% hydrolysiertes Polyvinylalkohol (relative Molekülmasse 10 000–30 000) zugegeben und gelöst. 195 g geschmolzenes Trifluralin werden anschließend unter hoher Scherung zugesetzt, um eine Emulsion zu erzeugen. Die Teilchengröße der Emulsion wird weiter durch Hindurchleiten der Emulsion durch einen Druckventilhomogenisator reduziert, um eine Teilchengröße der Emulsion von 1,5 Mikrometer zu erreichen.

Die Emulsion wird anschließend bei einer Luftenlaßtemperatur von 188°C und einer Luftauslaßtemperatur von 107°C sprühgetrocknet, wodurch 30 g eines fließfähigen Pulvers mit einer zwischen 10 bis 25 Mikrometer liegenden Teilchengröße gewonnen werden. Nach der Abkühlung von 60°C auf Raumtemperatur und 7tägigem Halten auf Raumtemperatur wird das verlangte gelbe Polymorph in einer Menge von über 95% auf der Basis der DSC-Analyse erzeugt.

Beispiel 9

557,1 g Wasser werden auf 60°C erwärmt und gerührt, wobei 49,4 g zu 87% bis 89% hydrolysiertes Polyvinylalkohol (relative Molekülmasse 10 000–30 000) langsam zugegeben werden. Wenn der PVA vollständig gelöst ist, werden 0,3 g Natriumdioctylsulfosuccinat zugesetzt.

Getrennt werden 240,0 g Trifluralin geschmolzen und unter Rühren auf 60°C gehalten, während 0,3 g 3-Hydroxybenzoesäure zugegeben und gelöst werden. Diese Lösung wird anschließend zu der PVA-Lösung gegeben und mit einem Homogenisator mit hoher Scherung emulgiert, um eine Emulsion mit einer Teilchengröße von 1,1 Mikrometer zu gewinnen.

Die Emulsion wird anschließend in einem Laborsprührockner bei einer Luftenlaßtemperatur von 187°C und einer Luftauslaßtemperatur von 105°C unter Anwendung von Zwei-Flüssigkeiten-Düsenzerstäubung sprühgetrocknet. 49,3 g fließfähiges Pulver mit einer Teilchengröße von 15 bis 30 Mikrometer werden erzeugt.

Beispiel 10

Die biologische Wirksamkeit der gelben polymorphen Form von Trifluralin mit einem Schmelzpunkt von annähernd 41°C bis 43°C wird mit der biologischen Wirksamkeit der orangefarbenen polymorphen Form von Trifluralin mit einem Schmelzpunkt von annähernd 46°C bis 49°C verglichen. Wäßrige Dispersionen des orangefarbenen Polymorphs, des gelben Polymorphs und einer Kontrolle werden mit Erde in einer Menge von 0,5 Pounds Wirkstoff je Acre vermischt. Die Kontrolle besteht aus einem im Handel erhältlichen emulgierbaren Trifluralinkonzentrat.

Tabelle 2

% Kontrolle¹ (bei 0,5 lbs Wirkstoff pro Acre Anwendungsmenge)²

	Hühnerhirse ³	Bluthirse ⁴	Bogenamarant ⁵
EC ⁶	39	41	34
Orangefarbenes Polymorph	53	56	50
Gelbes Polymorph	86	32	58

¹ % Bekämpfung 14 Tage nach der Aufbringung. 0 = keine Bekämpfung, 100 = vollständige Vernichtung.

² Anwendung auf sandigem Lehmboden.

³ Echinochloa crusgalli.

⁴ Digitaria sanguinalis.

⁵ Amaranthus retroflexus.

⁶ Im Handel erhältliches emulgierbares Konzentrat (Treflan, Elanco).

Beispiel 11

Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind die unerwarteten Verringerungen der unerwünschten Nitrosamin-Verunreinigung, die während der Herstellung von Dinitroanilinherbiziden, wie Trifluralin, gebildet werden. Die Analyse des Wirkstoffes vor und nach der erfindungsgemäßen Sprührocknung zeigt eine erhebliche Reduzierung der Nitrosaminverunreinigung, wie in Tabelle 3 dargestellt wird.

Tabelle 3

	Nitrosamin-Konzentration (ppm) in Trifluralin	
	Probe A	Probe B
vor der Sprührocknung	1,00	0,15
nach der Sprührocknung	< 0,05*	< 0,05*

* Unter der Nachweisgrenze

Beispiel 12

366 g Wasser und 195 g Chlorothalonil technischer Qualität (Tetrachloroisophthalonitril) werden in einer Labormühle gegeben und zu einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 4 Mikrometer zermahlen, wobei die Temperatur der Dispersion etwa vier Stunden lang auf etwa 70°C gehalten wird. 1,95 g Natriumdodecylbenzensulfonat und 37,1 g

Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 87%–89% und einer relativen Molekülmasse von 10 000 bis 30 000 werden dann zu der Dispersion gegeben und gelöst.

Die Dispersion wird anschließend bei einer Luftereinlaßtemperatur von 200°C und einer Luftauslaßtemperatur von 105°C unter Einsatz eines Laborsprühtrockners mit Zwei-Flüssigkeiten-Düsenzerstäubung sprühtrocknet. Es wird ein fließfähiges Pulver mit einer Teilchengröße von etwa 15 bis 35 Mikrometer erzeugt, das das höher schmelzende Polymorph von Chlorothalonil, das bei 251,5°C schmilzt, enthält. Dieses Polymorph ist als Typ I bekannt und ist durch ausgezeichnete Eigenschaften gekennzeichnet.

Beispiel 13

Die Verfahrensweise von Beispiel 4 wird angewandt, nur werden die folgenden Stoffe mit den folgenden Schmelzpunkten einzeln für das Bromoxyniloctanoat als das landwirtschaftliche aktive Mittel substituiert:

Aktives Material	Schmelzpunkt
I. Diclofop-methyl	39°C
II. Alachlor	39°C
III. Senoxan	36°C
IV. Oxyfluorfen	65°C
V. Flamprop-methyl	81°C
VI. Cypermethrin	60°C
VII. Ethalfluralin	57°C
VIII. Benfluralin	65°C
IX. Acephat	82°C
X. Methomyl	78°C
XI. Imazalil	50°C

Das Erwärmen der aktiven Stoffe erfolgt wie in Beispiel 4, nur wird die Temperatur auf eine über dem Schmelzpunkt des aktiven Materials liegende Temperatur eingestellt.

Jeder der oben angeführten aktiven Stoffe wird durch Sprühtrocknung in dem Polyvinylalkohol mikroeingekapselt. Die resultierenden Produkte sind trockene fließfähige Pulver oder Granulate der oben angeführten eingekapselten aktiven Stoffe.

Beispiel 14

Es wird nach der Verfahrensweise von Beispiel 12 vorgegangen, nur werden die folgenden Stoffe mit den folgenden Schmelzpunkten getrennt als das landwirtschaftlich aktive Material für Chlorothalonil substituiert:

Aktives Material	Schmelzpunkt
I. Oxamyl	102°C
II. Deltamethrin	98°C
III. Metribuzin	125°C
IV. Oryzalin	141°C
V. Atrazin	174°C
VI. Propanil	91°C
VII. Quizalofop-ethyl	91°C

Die bei dem Sprühtrockenprozeß gewonnenen Produkte sind trockene fließfähige Pulver der oben angeführten, in Polyvinylalkohol mikroeingekapselten aktiven Stoffe.

Beispiel 15

Es wird nach der Verfahrensweise von Beispiel 6 gearbeitet, nur werden die folgenden wasserlöslichen, filmbildenden Polymere einzeln für das Polyvinylpyrrolidon substituiert:

- I. Natriumcarboxymethylcellulose
- II. Akaziengummi
- III. Poly(acrylsäure)
- IV. Casein
- V. Hydrolysiertes Maltodextrin (5 Dextrose Äquivalent)
- VI. Modifizierte Stärke
- VII. Stärke
- VIII. Polyacrylamid
- IX. Hydroxyethylcellulose

Die Produkte des Sprühtrockenprozesses sind trockene fließfähige Pulver von Trifluralin, mikroeingekapselt in den oben angeführten Polymeren.

Beispiel 16

Es wird nach der Verfahrensweise von Beispiel 9 gearbeitet mit dem Unterschied, daß die folgenden Kristallisationsinitiatoren einzeln für die 3-Hydroxybenzoesäure substituiert werden:

- I. 3,5-Dinitro-N⁴,N⁴-dipropylsulfanilamid
- II. N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzamin.

Durch den Sprühtrockenprozeß entsteht ein fließfähiges Pulver.

Beispiel 17

Es wird nach der Verfahrensweise von Beispiel 8 gearbeitet, außer daß die folgenden Kristallisationsinitiatoren einzeln für das Natriumdodecylbenzensulfonat substituiert werden:

- I. Natrium-N-methyl-N-oleyltaurat
- II. Polyoxyethylen(20)sorbitanmonostearat
- III. Polyoxyethylen(2)octylether
- IV. Polyoxyethylen(8)stearat
- V. Sorbitanmonooleat
- VI. Calciumdodecylbenzensulfonat

Die Produkte des Sprühtrocknens sind trockene fließfähige Pulver des verlangten gelben Polymorphs von Trifluralin, erzeugt in über 95%, auf Grundlage der DSC-Analyse.

Beispiel 18

In der folgenden Tabelle 4 werden die verbesserten physikalischen Eigenschaften der gelben polymorphen Form von Trifluralin im Vergleich zur orangefarbenen polymorphen Form von Trifluralin gezeigt.

Tabelle 4

% Gelber Feststoff	% Orangefarbener Feststoff	% Supergekühlte Flüssigkeit	Suppen-dierbarkeit	Befeuchtungszeit
0	96	4	32	> 60 sec.
76	6	18	80	< 10 sec.

Die vorstehenden Angaben zeigen deutlich, daß die gelbe polymorphe Form von Trifluralin verbesserte Eigenschaften hinsichtlich der Dispergierbarkeit in Wasser im Vergleich mit der orangefarbenen polymorphen Form von Trifluralin besitzt.

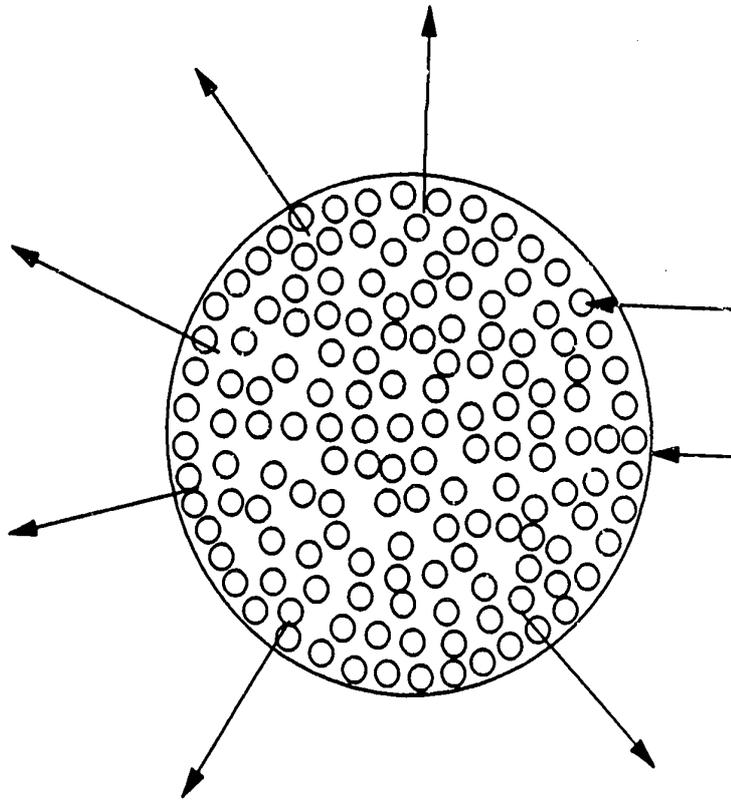


FIG.1

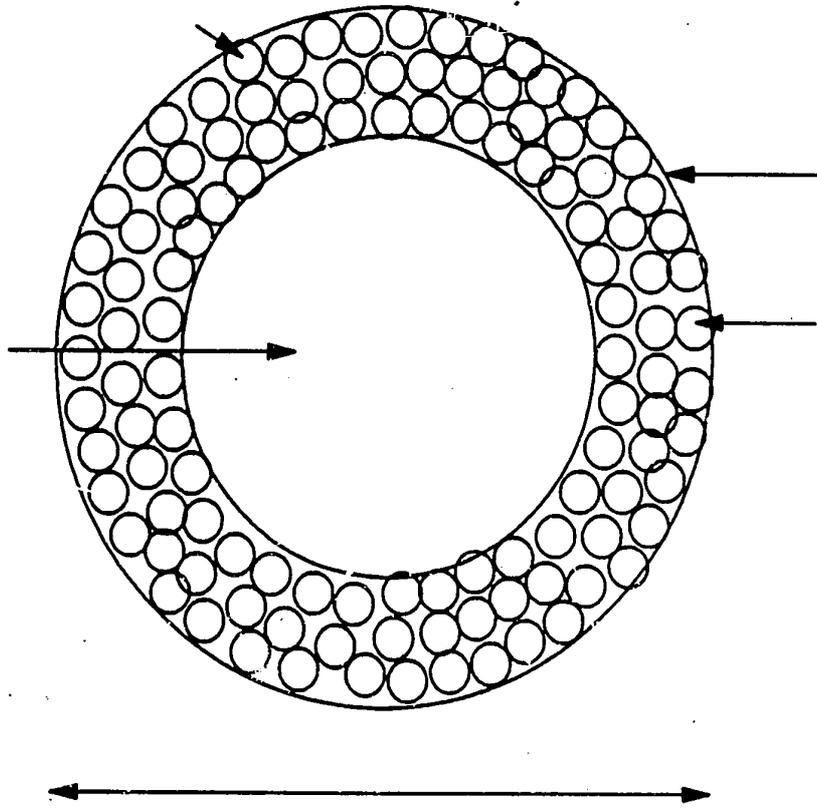


FIG.2

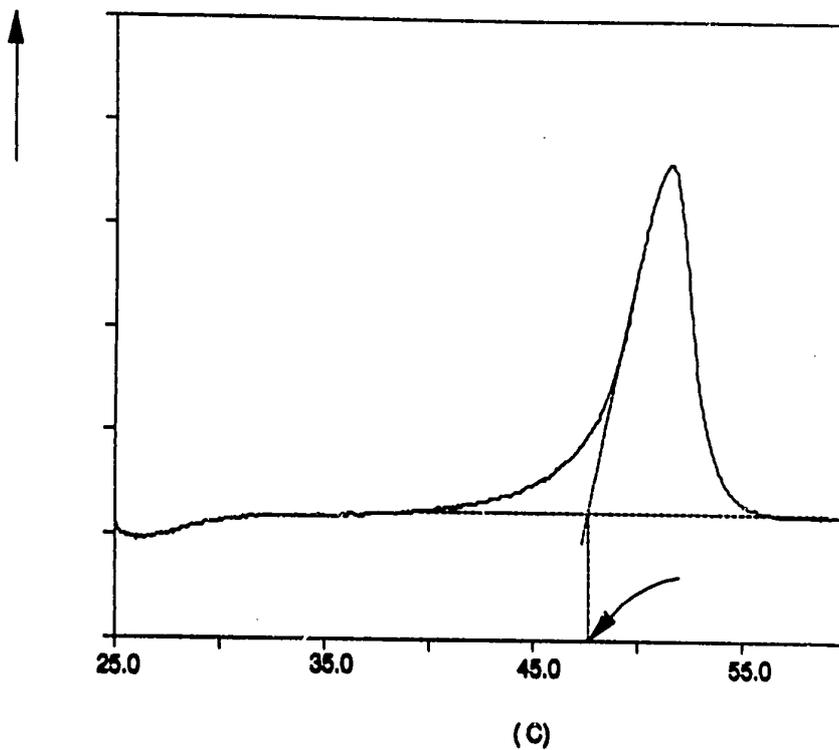
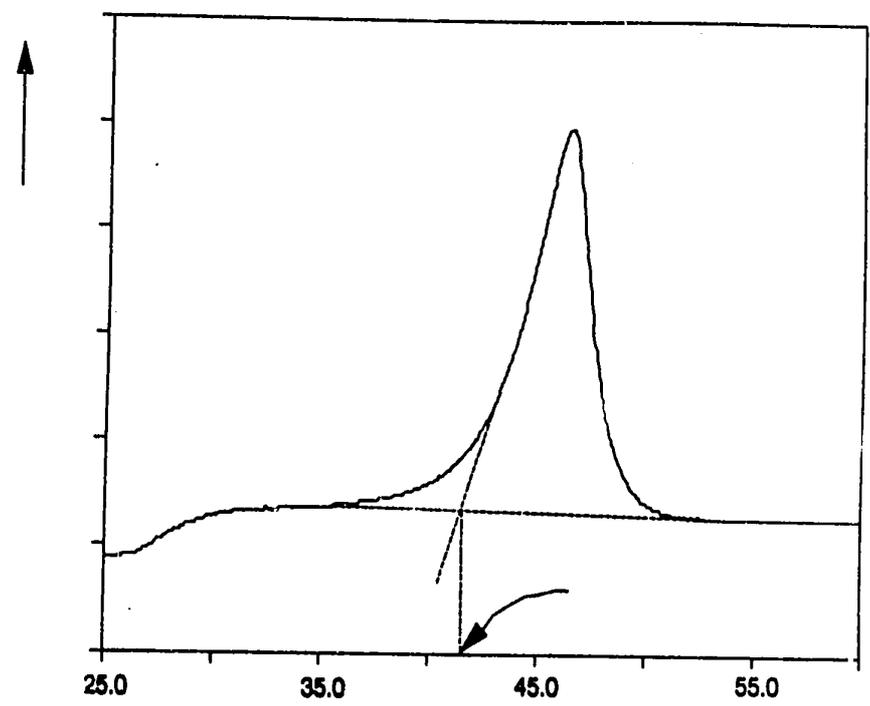


FIG.3



(C)

FIG.4

1114

297761

- 20 -

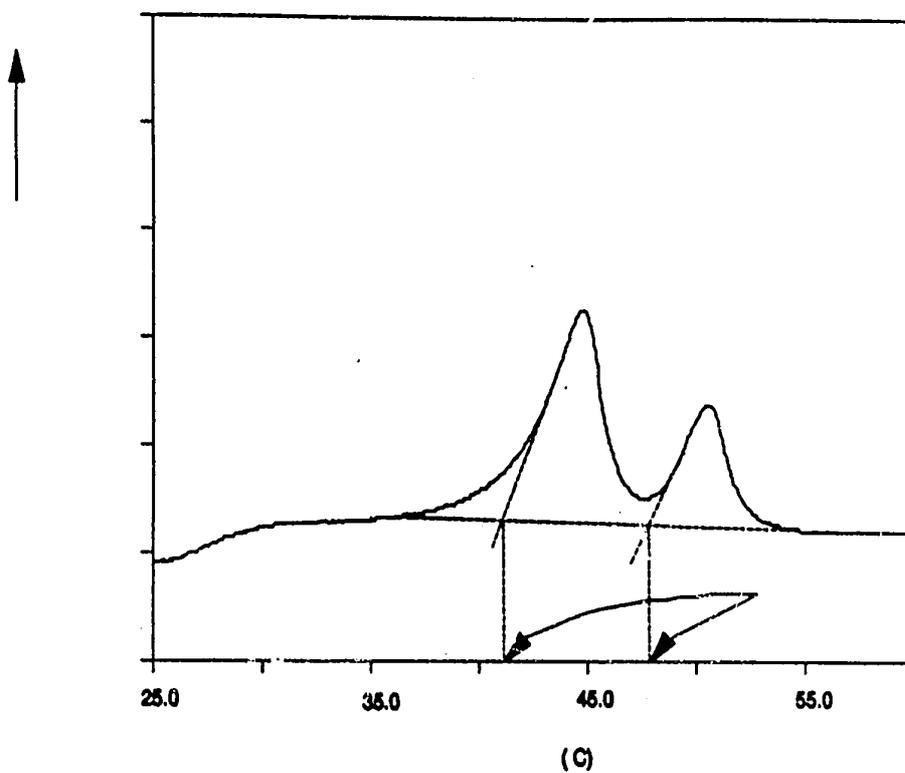


FIG.5