

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2006

PRÜFUNGSAUFGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| * Anlage 1
Patentanmeldung | 2006/B(Ch)/d/1-6 |
| * Anlage 2
Bescheid | 2006/B(Ch)/d/7-8 |
| * Anlage 3
Dokument 1 | 2006/B(Ch)/d/9-12 |
| * Anlage 4
Dokument 2 | 2006/B(Ch)/d/13-15 |

Anlage 1 (Patentanmeldung)

Herbizidformulierungen mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung ("Controlled-Release")

5 [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Herbizidformulierungen, die das Herbizid langsam freisetzen und deshalb eine langfristige Herbizidwirkung haben. Diese Formulierungen nennt man "Controlled-Release"-Formulierungen. "Controlled-Release"-Herbizidformulierungen sind vor allem als Voraufbauherbizide nützlich (Herbizide, die auf einem Feld ausgebracht werden, bevor Unkraut sichtbar wird). Der Einsatz von
10 "Controlled-Release"-Formulierungen verringert die benötigte Herbizidmenge und minimiert unerwünschte Herbizidverluste.

[0002] Um die kontrollierte Freisetzung des Herbizids zu erreichen, wird das Herbizid in einer Mikrokapsel eingeschlossen. Eine Mikrokapsel gemäß der vorliegenden Erfindung
15 ist ein flüssiges Tröpfchen Herbizidlösung ("Kernlösung" genannt), das von einem porösen polymeren Hüllmaterial umschlossen ist. Das verwendete Hüllmaterial ist ein Aminoplastharz. Der Begriff "Aminoplastharz" gemäß der vorliegenden Erfindung bezeichnet ein Polymer, das durch Kondensation von Formaldehyd mit mindestens einer Verbindung hergestellt wird, die Amingruppen enthält. Die erfindungsgemäßen
20 Mikrokapseln müssen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 100 Mikrometern aufweisen. Die besten Mikrokapseln weisen eine enge Größenverteilung und eine geringe Variationsbreite bei der Hüllenporosität auf. Durch diese Kombination von Eigenschaften wird sichergestellt, dass die Kapseln das Herbizid in vorhersehbarer und kontrollierter Geschwindigkeit freisetzen.

[0003] Es sind mehrere Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln bekannt. Auch die Herstellung von Mikrokapseln, die Herbizide enthalten, ist bekannt. Die Herbizid enthaltenden Mikrokapseln des Stands der Technik wurden jedoch durch Verfahren hergestellt, bei denen sowohl das Herbizid als auch ein Vorläufer der Polymerhülle in einem organischen Lösungsmittel gelöst wurden. Diese bekannten Verfahren haben den Nachteil, dass der Vorläufer häufig mit dem Herbizid reagiert und unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Die vorliegende Erfindung verwendet zur Herstellung der Mikrokapseln ein "In-situ"-Polymerisationsverfahren in einer Öl-in-Wasser-Emulsion (eine Dispersion einer Ölphase bestehend aus organischen nicht wassermischbaren Tröpfchen in einer kontinuierlichen wässrigen Phase). Der Vorläufer der Polymerhülle wird in der wässrigen Phase gelöst, und das Herbizid wird separat in der Ölphase gelöst. Damit wird die Möglichkeit von Nebenreaktionen verringert. Das verwendete Verfahren besteht aus folgenden Schritten:

- a) Lösen des Herbizids in einem nicht wassermischbaren organischen Lösungsmittel;
- b) Herstellen einer wässrigen Lösung eines Prepolymers des Aminoplastharz-Hüllmaterials und eines Schutzkolloids;
- c) Mischen der Herbizidlösung aus Schritt a mit der wässrigen Lösung aus Schritt b) unter schnellem Rühren, so dass sich eine Emulsion von Tröpfchen der Herbizidlösung in der wässrigen Lösung bildet;
- d) Einstellen des pH-Werts der Emulsion auf einen Wert zwischen 3 und 4, so dass das Hüllmaterial polymerisiert und sich um die Tröpfchen niederschlägt; und
- e) Abtrennen der Mikrokapseln.

[0004] Die vorliegende Erfindung ist auf jedes beliebige Herbizid anwendbar, das in einem organischen Lösemittel gelöst werden kann und so eine nicht wassermischbare Flüssigkeit bildet. Die vorliegende Erfindung eignet sich insbesondere für Herbizide, die Thiocarbamate oder Acetamide sind. Beispiele für Thiocarbamat-Herbizide, die eingekapselt werden können, sind S-Ethyl-diisobutylthiocarbamat, S-Ethyl-N-cyclohexyl-N-ethylthiocarbamat und S-Ethyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat. Ein Acetamid-Herbizid, das eingekapselt werden kann, ist 2-Chlor-N-ethoxymethyl-6-ethylacet-o-toluidid.

[0005] Das in Schritt a) verwendete Lösungsmittel kann ein beliebiges nicht wassermischbares organisches Lösungsmittel sein, das mit keinem der verwendeten Komponenten reagiert. Als Lösemittel am besten geeignet sind üblicherweise Xylol oder Kerosin.

5

[0006] In Schritt b) wird eine wässrige Lösung eines wasserlöslichen Prepolymers eines Aminoplastharzes hergestellt. Das Aminoplast-Prepolymer ist ein wasserlösliches Produkt aus einer Kondensationsreaktion von Formaldehyd mit einer Amingruppen enthaltenden Verbindung, die noch Gruppen enthält, die zu weiterer

10 Kondensationspolymerisation fähig sind. Welches Aminoplast-Prepolymer konkret verwendet wird, hat keine entscheidende Auswirkung auf die herbiziden Eigenschaften der späteren Mikrokapsel. Das verwendete Aminoplast-Prepolymer ist üblicherweise ein Harnstoff-Formaldehyd- oder ein Melamin-Formaldehyd-Prepolymer. Geeignete im Handel erhältliche Aminoplast-Prepolymere sind zum Beispiel AMSHELL 135 oder
15 POLYMEM 204.

[0007] Die in Schritt b) verwendete wässrige Lösung enthält auch ein Schutzkolloid. Ein Schutzkolloid ist ein wasserlösliches Polymer, das eine Emulsion stabilisiert. Die Stabilisierung der Emulsion führt zu Mikrokapseln mit engerer Größenverteilung und

20 homogenerer Hüllenporosität. Insgesamt führt die Verwendung eines Schutzkolloids zu Mikrokapseln mit einheitlicherer herbizider Wirkung. Die Hülle der Mikrokapsel enthält das Schutzkolloid. Polymere, die als Schutzkolloide verwendet werden können, sind bekannt. Geeignete Schutzkolloide sind u. a. Polyacrylsäure, Acrylamid-Acrylsäure-Copolymere, Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Copolymere, Styrol-Maleinsäureanhydrid-
25 Copolymere, Carboxymethylcellulose und Polyvinylalkohol. Bevorzugte Schutzkolloide sind Polymere und Copolymere, die Acrylsäure-Monomereinheiten enthalten. Die Verwendung eines Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Copolymers wird besonders bevorzugt. Die bevorzugten Schutzkolloide und vor allem die besonders bevorzugten Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Copolymere führen zu Mikrokapseln mit besonders enger
30 Größenverteilung und besonders homogener Hüllenporosität. Das Schutzkolloid wird üblicherweise in Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-% der wässrigen Lösung eingesetzt.

[0008] Das Gewichtsverhältnis zwischen der wässrigen Lösung und der Herbizidlösung bei der Herstellung der Emulsion in Schritt c) ist unkritisch. Üblicherweise macht die Herbizidlösung zwischen 10 und 60 Gew.-% der Emulsion in Schritt c) aus. Ein Verfahren, bei dem weniger als 10 Gew.-% Herbizidlösung verwendet werden, ist in der Regel unwirtschaftlich. Macht die Herbizidlösung mehr als 60 Gew.-% der Emulsion aus, ist es oft schwierig, eine stabile Emulsion herzustellen.

[0009] Um sicherzustellen, dass man eine homogene Emulsion erhält, wird die Mischung in der Regel 10 bis 45 Minuten mit einem konventionellen Rührer mit hoher Scherkraft gerührt. Die Rührbedingungen bestimmen die Tröpfchengröße der Herbizidlösung in der Emulsion und somit die Größe der Mikrokapseln. Die geeigneten Rührbedingungen für einen gewünschten Mikrokapseldurchmesser lassen sich durch Routineversuche bestimmen. Üblicherweise erhält man beim Rühren mit 1 000 bis 10 000 Umdrehungen pro Minute Mikrokapseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1 bis 100 Mikrometern.

[0010] In Schritt d) wird der pH-Wert der Emulsion auf einen Wert zwischen 3 und 4 eingestellt. Dadurch wird eine weitere Polymerisation des Aminoplast-Prepolymers durch Selbstkondensation bewirkt. Das so entstandene Polymer schlägt sich auf den Herbizidtröpfchen nieder und bildet die Hülle der Mikrokapseln. In diesem Schritt kann jede beliebige wasserlösliche Säure verwendet werden. Besonders geeignet sind Salzsäure und Zitronensäure. Dieser Schritt wird bevorzugt bei einer Temperatur von 40 – 60 °C durchgeführt.

[0011] In Schritt e) werden die Mikrokapseln durch Filtration oder durch Sprühtrocknen abgetrennt.

[0012] Beispiele

[0013] Beispiel 1: Herstellung von Mikrokapseln

5 [0014] Es wurde eine organische Lösung hergestellt, indem 132 g S-Ethyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat (ein Thiocarbamat-Herbizid) in 70 g Kerosin gelöst wurden. In einem gesonderten Gefäß wurde eine wässrige Lösung hergestellt. Die wässrige Lösung bestand aus 180 g Wasser, 2 g PROCOLL (einem Schutzkolloid aus einem Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Copolymer) und 50 g AMSHELL 135 (einer 70%igen wässrigen Lösung eines Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymers, pH-Wert 7,5). Die
10 organische Lösung wurde in der wässrigen Lösung mit einem Rührer mit hoher Scherkraft 20 Minuten lang bei 5 000 Umdrehungen pro Minute emulgiert. Man erhielt eine stabile Emulsion.

15 [0015] Die Emulsion wurde unter leichtem Rühren auf 50 °C erhitzt, und danach wurde langsam Salzsäure zugegeben, um den pH-Wert auf 3,5 zu senken. Anschließend wurde 3 Stunden weitergerührt, um eine Mikrokapseldispersion zu erhalten. Man ließ die Dispersion auf Raumtemperatur abkühlen und filtrierte sie dann, um die Mikrokapseln abzutrennen. Unter dem Mikroskop hat sich bestätigt, dass sich diskrete Mikrokapseln
20 mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20 Mikrometern gebildet hatten.

[0016] Beispiel 2: Test für herbizide Aktivität im Voraufbau

[0017] Auf einem Testfeld der "Apple-Tree"-Versuchsfarm wurde eine Mischung aus
25 typischen Unkräutern ausgesät. Eine Hälfte des Feldes wurde dann sofort mit den Mikrokapseln des Beispiels 1 behandelt. Die andere Hälfte wurde mit einer äquivalenten Menge einer Lösung aus 132 g S-Ethyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat in 70 g Kerosin behandelt.

30 [0018] Nach 45 Tagen wies das mit den Mikrokapseln behandelte Feld deutlich weniger Unkraut auf. Dies veranschaulicht die Wirksamkeit von Herbizidkapseln zur Anwendung im Voraufbau.

Ansprüche

1. Mikrokapseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1 - 100 Mikrometern, bestehend aus einem Kern aus einem Herbizid, das in einem nicht wassermischbaren organischen Lösungsmittel gelöst ist, und einer Hülle aus Aminoplastharz, die ein Schutzkolloid enthält.
2. Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, wobei das Herbizid ein Thiocarbamat oder ein Acetamid ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln gemäß Anspruch 1, bestehend aus folgenden Schritten:
 - a) Lösen des Herbizids in einem nicht wassermischbaren organischen Lösungsmittel;
 - b) Herstellen einer wässrigen Lösung eines Prepolymers des Aminoplastharz-Hüllmaterials und eines Schutzkolloids;
 - c) Mischen der Herbizidlösung aus Schritt a) mit der wässrigen Lösung aus Schritt b) unter schnellem Rühren, so dass sich eine Emulsion aus Tröpfchen der Herbizidlösung in der wässrigen Lösung bildet;
 - d) Einstellen des pH-Werts der Emulsion auf einen Wert zwischen 3 und 4, so dass das Hüllmaterial polymerisiert und sich um die Tröpfchen niederschlägt; und
 - e) Abtrennen der Mikrokapseln.
4. Verwendung der Mikrokapseln gemäß Anspruch 1 oder 2 als "Controlled-Release"-Herbizide.

Anlage 2 (Bescheid)

1. Das Dokument 1 (siehe Ansprüche, Beispiel 2 sowie Absätze [0002] und [0005] bis [0007]) offenbart Mikrokapseln, deren Hülle ein Aminoplastharz und ein Schutzkolloid enthält. In Beispiel 2 betrug der Durchmesser 40 Mikrometer, und das eingekapselte Material war eine Lösung aus einem Acetamid-Herbizid in Xylol. Das Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln war eine "In-situ"-Polymerisation, bei der ein Amin-Formaldehyd-Prepolymer und das Schutzkolloid in der wässrigen Phase gelöst wurden und die Polymerisation und das Ausfällen des Hüllmaterials durch Ansäuern auf einen pH-Wert von 3,5 erreicht werden kann. Das Verfahren kann verwendet werden, um "Controlled-Release"-Formulierungen für Herbizide herzustellen.
2. Das Dokument 1 ist somit neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1 - 4 (Artikel 52 (1), 54 (1) und 54 (2) EPÜ).
3. Das Dokument 2 gilt gemäß Artikel 54 (3) und (4) EPÜ als Stand der Technik für alle Vertragsstaaten der vorliegenden Anmeldung. Sie ist daher relevant für die Frage der Neuheit der vorliegenden Erfindung. Diese Druckschrift (siehe Ansprüche) offenbart ebenfalls Mikrokapseln mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 100 Mikrometern, bestehend aus Kernlösungen aus Thiocarbamat-Herbiziden, die in einer Hülle aus einem Melamin-Formaldehyd-Aminoplastharz und einem Schutzkolloid eingekapselt sind, das aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren ausgewählt wird. Die Mikrokapseln werden gemäss dem in der vorliegenden Anmeldung beanspruchten Verfahren hergestellt. Das Dokument 2 ist somit ebenfalls neuheitsschädlich für den Gegenstand der Ansprüche 1 - 4.

4. Möchte der Anmelder die Anmeldung aufrechterhalten, so sind neue Ansprüche einzureichen, die den oben genannten Einwänden Rechnung tragen. Dabei ist darauf zu achten, dass die neuen Ansprüche den Erfordernissen des EPÜ in Bezug auf Neuheit, erfinderische Tätigkeit, Klarheit und gegebenenfalls Einheitlichkeit (Artikel 54, 56, 84 und 82 EPÜ) entsprechen. Der Anmelder hat außerdem darauf zu achten, dass die Änderungen keinen Gegenstand einführen, der über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht (Artikel 123 (2) EPÜ).
5. Im Antwortschreiben gilt es, den Unterschied zwischen den neuen Ansprüchen und dem in den Dokumenten 1 und 2 offenbarten Stand der Technik sowie dessen Bedeutung zu erläutern. Außerdem sind die Argumente des Anmelders bezüglich erfinderischer Tätigkeit so darzustellen, dass besonders die im Hinblick auf das Dokument 1 gelöste technische Aufgabe und deren Lösung klar verstanden werden kann (Regel 27(1) c) EPÜ und Richtlinien C-IV, 9.8).
6. Ein unabhängiger Anspruch muss alle technischen Merkmale aufführen, die zur Angabe der Erfindung notwendig sind (Richtlinien C-III, 4.4). Es muss also jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten, die für die Lösung der der Erfindung zu Grunde liegenden Aufgabe wesentlich sind.
7. Damit leichter geprüft werden kann, ob die neuen Ansprüche einen Gegenstand enthalten, der über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht, hat der Anmelder genau anzugeben, wo die vorgeschlagenen Änderungen in den Anmeldungsunterlagen eine Basis finden (Artikel 123 (2) EPÜ, Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.3). Soll in den Ansprüchen ein Disclaimer verwendet werden, so ist in dem Schreiben bevorzugt auch anzugeben, warum dieser Disclaimer den Erfordernissen entspricht, die in den Entscheidungen G 1/03 und G 2/03 der Großen Beschwerdekammer dargelegt sind.
8. Es wird vorgeschlagen, mit der Anpassung der Beschreibung an die neuen Ansprüche zu warten, bis die Prüfungsabteilung signalisiert, dass ein Anspruchssatz gewährbar ist.

Anlage 3 (Dokument 1)

[0001] Die Mikroverkapselung verschiedener Kernlösungen ist ein verbreitetes Mittel, um solche Substanzen mit einer schützenden Umgebung zu versehen. Die Herstellung von Mikrokapseln beispielsweise mit einer Hülle aus Harnstoff-Formaldehydharz verschafft den Kernlösungen eine äußere Hülle, die sie vor Bedingungen schützt, die zu ihrem Verlust oder zum Verlust ihrer erwünschten aktiven Eigenschaften führen könnten.

10 [0002] Kernlösungen, die Arzneimittel, Pestizide, Herbizide, Antifouling-Wirkstoffe, Katalysatoren und Ähnliches enthalten, können eingekapselt werden, damit eine kontrollierte Freisetzung dieser Substanzen über einen längeren Zeitraum hinweg erfolgen kann.

15 [0003] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, das folgende Schritte umfasst:

- A. Herstellen einer organischen Kernlösung und getrennt davon einer wässrigen Lösung aus einem Prepolymer für das Hüllmaterial und einem Schutzkolloid;
- 20 B. Mischen der beiden Lösungen und Emulgieren des Gemisches zur Bildung feiner Tröpfchen, die die Kernsubstanz enthalten;
- C. Polymerisation und Ausfällen des Hüllmaterials durch Ansäuern der Emulsion auf einen pH-Wert von 3,2 bis 4,5 unter Verwendung einer wasserlöslichen Säure, beispielsweise von Zitronen- oder Salzsäure, und Erhitzen der Emulsion auf eine
- 25 Temperatur von 40 - 60 °C; sowie
- D. Abtrennen der resultierenden Mikrokapseln von der verbleibenden Flüssigkeit.

[0004] In einem ersten Schritt werden eine Kernlösung in einem öligen, nicht wassermischbaren Lösungsmittel wie zum Beispiel Kerosin oder Xylol und eine wässrige Lösung aus einem Schutzkolloid und einem Prepolymer für die Hülle hergestellt, wobei ein Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymer am stärksten bevorzugt wird.

5 Die beiden Lösungen werden dann vermischt. Die Kernlösung macht üblicherweise zwischen 10 und 60 Gew.-% der hergestellten Emulsion aus.

[0005] Das Gemisch der beiden Lösungen wird mit einem Rührer mit hoher Scherkraft gerührt. Die Rührbedingungen bestimmen die Tröpfchengröße der Kernlösung und die

10 Größe der hergestellten Mikrokapseln. Der durchschnittliche Durchmesser der Mikrokapseln beträgt üblicherweise 1 bis 100 Mikrometer. Nach 10- bis 45-minütigem Rühren bei 3 000 Umdrehungen pro Minute wurden Mikrokapseln mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 40 Mikrometern hergestellt. Es kann auch mit höherer oder niedrigerer Drehzahl gerührt werden.

15 Das Erhitzen und Ansäuern der Emulsion bewirkt eine weitere Polymerisation des Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymers. Das gebildete Polymer schlägt sich auf den Tröpfchen nieder und bildet die Hülle der Mikrokapseln. Die Hülle macht in der Regel zwischen 10 und 20 Gew.-% der Mikrokapseln aus. Die pH-Bedingungen, die zum Ansäuern verwendete Säure und die Temperatur müssen den obigen Angaben

20 entsprechen, damit Mikrokapseln erfolgreich hergestellt werden können. Eine Reaktionszeit von 20 Minuten reicht üblicherweise aus. Dann bilden sich Mikrokapseln mit einer Harnstoff-Formaldehyd-Polymerhülle. Die Mikrokapseln werden durch Sprühtrocknen oder Filtration abgetrennt.

25 [0006] Anstatt des oben beschriebenen Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymers können auch andere Aminoplast-Prepolymere verwendet werden. So können Melamin-Formaldehyd- und Thioharnstoff-Formaldehyd-Prepolymere das Harnstoff-Formaldehyd-Prepolymer ergänzen oder ersetzen. Die erfindungsgemäß verwendeten Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere, die aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren,

30 Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Stärken und modifizierten Stärken ausgewählt werden. Diese Verbindungen stabilisieren die Emulsion, während sich die Wand der Kapselhülle bildet.

[0007] Einkapselt werden kann jede Substanz, die in dem öligen, nicht wassermischbaren Lösungsmittel löslich ist. Die eingekapselte Substanz ist bevorzugt ein Acetamid-Herbizid, obwohl auch andere Pestizide wie Thiocarbamat-Herbizide und Organophosphat-Insektizide verwendet werden können. Die hergestellten Mikro kapseln
5 eignen sich zur Anwendung als Voraufdauerherbizide.

[0008] Folgende Beispiele beschreiben Möglichkeiten zur Durchführung der vorliegenden Erfindung:

10 [0009] Beispiel 1 - Herstellung des Prepolymers

[0010] Eine Mischung aus 220 Gramm 37%igem wässrigen Formaldehyd und 80 Gramm Harnstoff wurde mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 8 eingestellt und eine Stunde lang auf einer Temperatur von 70 °C gehalten, um eine Harnstoff-
15 Formaldehyd-Prepolymerlösung herzustellen.

[0011] Beispiel 2 - Herstellung der Mikro kapseln

[0012] 100 g der Prepolymerlösung aus Beispiel 1 wurden mit 200 g Wasser verdünnt,
20 dann wurden 4 g SEGURO (ein Schutzkolloid aus Polyvinylalkohol) zugegeben. Separat wurde eine organische Lösung aus 120 g 2-Chlor-N-ethoxymethyl-6-ethylacet-o-toluidid (einem Acetamid-Herbizid) in 280 g Xylol hergestellt. Die beiden Lösungen wurden gemischt und 30 Minuten lang bei 3 000 Umdrehungen pro Minute gerührt, damit sich eine Emulsion bildet. Der pH-Wert der Emulsion wurde dann mit Salzsäure auf 3,5
25 eingestellt, und die Emulsion wurde auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt. Man ließ die Reaktion 30 Minuten lang ablaufen, und dann wurde die Emulsion sprühgetrocknet. Die gewonnenen Mikro kapseln wurden unter einem Mikroskop untersucht, wobei sich eine hohe Qualität, eine enge Größenverteilung der Mikro kapseln und ein durchschnittlicher Teilchendurchmesser von 40 Mikrometern zeigte.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapselfn, das folgende Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer organischen Kernlösung und getrennt davon einer wässrigen Lösung eines Amin-Formaldehyd-Prepolymers für das Hüllmaterial und eines Schutzkolloids;
- b) Mischen der beiden Lösungen und Emulgieren des Gemisches zur Bildung feiner Tröpfchen, die die Kernsubstanz enthalten;
- c) Polymerisation und Ausfällen des Hüllmaterials durch Ansäuern der Emulsion auf einen pH-Wert von 3,2 bis 4,5 unter Verwendung einer wasserlöslichen Säure und Erhitzen der Emulsion auf eine Temperatur von 40 - 60°C; sowie
- d) Abtrennen der resultierenden Mikrokapselfn von der verbleibenden Flüssigkeit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Kernlösung ein Acetamid-Herbizid enthält.

Anlage 4 (Dokument 2)

(Stand der Technik gemäß Artikel 54 (3) und (4) EPÜ)

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen von Thiocarbamat-Herbiziden.
5 Thiocarbamat-Herbizide sind sehr wirksam zur Unkrautvernichtung durch
Voraufbehandlung der Felder, die bebaut werden sollen. Allerdings kommt es bei
diesen Herbiziden zu Verlusten durch Verdunstung. Die vorliegende Erfindung will die
Aufgabe lösen, Thiocarbamat-Herbizide in einer Formulierung bereitzustellen, die
weniger anfällig für Verdunstungsverluste ist. Die Aufgabe wird gelöst, indem eine
10 Lösung des Thiocarbamat-Herbizids in einer Mikro kapsel mit einer Hülle aus Melamin-
Formaldehydharz und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 100
Mikrometern eingeschlossen wird.

[0002] Bei der vorliegenden Erfindung wird ein "In-situ"-Polymerisationsverfahren zur
15 Herstellung der Mikro kapseln verwendet. Das verwendete Verfahren besteht aus
folgenden Schritten:

- a) Lösen des Herbizids in einem nicht wassermischbaren organischen Lösemittel;
- 20 b) Herstellen einer wässrigen Lösung eines Melamin-Formaldehydharz-
Prepolymers und eines Schutzkolloids, das aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-
Copolymeren und Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren ausgewählt wird;
- 25 c) Mischen der Herbizidlösung aus Schritt a) mit der wässrigen Lösung aus
Schritt b) unter schnellem Rühren, so dass sich eine Emulsion von Tröpfchen
der Herbizidlösung in der wässrigen Lösung bildet;
- d) Einstellen des pH-Werts der Emulsion auf einen Wert zwischen 3 und 4, so
30 dass das Hüllmaterial polymerisiert und sich um die Tröpfchen niederschlägt;
sowie
- e) Abtrennen der Mikro kapseln.

[0003] Beispiele für Thiocarbamat-Herbizide, die eingekapselt werden können, sind
35 S-Ethyl-diisobutylthiocarbamat, S-Ethyl-N-cyclohexyl-N-ethylthiocarbamat und
S-Ethyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat. Das für das Herbizid verwendete
Lösungsmittel ist üblicherweise Kerosin oder Xylol.

- [0004] Das für die Bildung der Hülle verwendete Prepolymer kann ein beliebiges wasserlösliches Melamin-Formaldehyd-Prepolymer sein. Die Hülle macht in der Regel 10 bis 20 Gew.-% der Mikrokapsel aus. Ein geeignetes im Handel erhältliches Prepolymer ist POLYMEM 204. Die in Schritt b) verwendete wässrige Lösung enthält
5 das Prepolymer und ein Schutzkolloid. Das Schutzkolloid wird aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren ausgewählt. Das Schutzkolloid macht üblicherweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% der wässrigen Lösung aus.
- 10 [0005] Das Gewichtsverhältnis zwischen der wässrigen Lösung und der Herbizidlösung bei der Herstellung der Emulsion in Schritt c) ist unkritisch. Üblicherweise macht die Herbizidlösung zwischen 10 und 60 Gew.-% der Emulsion in Schritt c) aus. Ein Verfahren, bei dem weniger als 10 Gew.-% Herbizidlösung verwendet werden, ist in der Regel unwirtschaftlich. Macht die Herbizidlösung mehr als 60 Gew.-% der Emulsion aus,
15 ist es oft schwierig, eine stabile Emulsion herzustellen. Um sicherzustellen, dass man eine homogene Emulsion erhält, muss die Mischung 10 bis 45 Minuten mit einem konventionellen Rührer mit hoher Scherkraft gerührt werden.
- [0006] In Schritt d) wird der pH-Wert der Emulsion auf einen Wert zwischen 3 und 4
20 eingestellt. Dadurch wird eine weitere Polymerisation des Aminoplast-Prepolymers durch Selbstkondensation bewirkt. In diesem Schritt kann jede beliebige wasserlösliche Säure verwendet werden. Besonders geeignet sind Salzsäure und Zitronensäure. Dieser Schritt wird bevorzugt bei einer Temperatur von 40 - 60 °C durchgeführt.
- 25 [0007] Die Mikrokapseln werden in Schritt e) durch Filtration oder Sprühtrocknen abgetrennt.
- [0008] Beispiel
- 30 [0009] Mikrokapseln, die S-Ethyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat (ein Thiocarbamat-Herbizid) enthalten, wurden hergestellt und isoliert.

[0010] Die Mikro kapseln wurden in einen versiegelten Behälter gegeben und auf 50 °C erhitzt. Der Behälter wurde alle 2 Stunden mit Stickstoff gespült, und das aus dem Behälter gespülte Gas wurde in einen Gaschromatographen geleitet. Der Gaschromatograph kann die Menge des Herbizids quantifizieren, die durch Verdunstung aus den Kapseln entwichen ist. Nach 24 Stunden betrug der kumulative Verlust 20 %. Eine Lösung desselben Herbizids in Kerosin, die nicht in Mikro kapseln eingeschlossen war, verlor bei demselben Test über 50 % des Herbizids durch Verdunstung.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mikro kapseln aus Thiocarbamat-Herbiziden, das aus folgenden Schritten besteht:
 - a) Lösen des Herbizids in einem nicht wassermischbaren organischen Lösungsmittel;
 - b) Herstellen einer wässrigen Lösung eines Melamin-Formaldehydharz-Prepolymers und eines Schutzkolloids, das aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren ausgewählt wird;
 - c) Mischen der Herbizidlösung aus Schritt a) mit der wässrigen Lösung aus Schritt b) unter schnellem Rühren, so dass sich eine Emulsion von Tröpfchen der Herbizidlösung in der wässrigen Lösung bildet;
 - d) Einstellen des pH-Werts der Emulsion auf einen Wert zwischen 3 und 4, so dass das Hüllmaterial polymerisiert und sich um die Tröpfchen niederschlägt; sowie
 - e) Abtrennen der Mikro kapseln.
2. Mikro kapseln mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 – 100 Mikrometern, bestehend aus einem Kern aus einem Thiocarbamat-Herbizid, das in einem nicht wassermischbaren organischen Lösemittel gelöst ist, und einer Hülle aus Melamin-Formaldehydharz, die ein Schutzkolloid enthält, das aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Acrylamid-Acrylsäure-Copolymeren ausgewählt wird.
3. Mikro kapseln nach Anspruch 2, wobei das Herbizid aus S-Ethyl-diisobutylthiocarbamat, S-Ethyl-N-cyclohexyl-N-ethylthiocarbamat und S-Ethyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat ausgewählt wird.