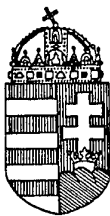


(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

**208 683 B**

(21) A bejelentés száma: 3021/91  
(22) A bejelentés napja: 1991. 09. 20.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
586 063 1990. 09. 21. US

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

**C 07 D 275/00**

C 14 C 9/00  
D 06 M 13/352  
D 21 H 17/09  
B 27 K 3/38  
A 01 N 43/80

(40) A közzététel napja: 1992. 08. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1993. 12. 28. SZKV 93/12

(72) Feltaláló:

Mattox, John Robert, Perkasié, Pennsylvania (US)

(73) Szabadalmas:

Rohm and Haas Co., Philadelphia,  
Pennsylvania (US)

(74) Képvisező:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

(54) **Vízben stabil makroemulzió kialakítására képes izotiazolon  
koncentrátumok és eljárás ezek stabil makroemulzióinak előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti vízben stabil makroemulzió kialakítására képes izotiazolon koncentrátum, amely

a) 1–35 tömeg%-ban (I) általános képletű izotiazolon, ahol a képletben

Y jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport

R és R<sub>1</sub> jelentése egymástól függetlenül hidrogén-  
vagy halogénatom;

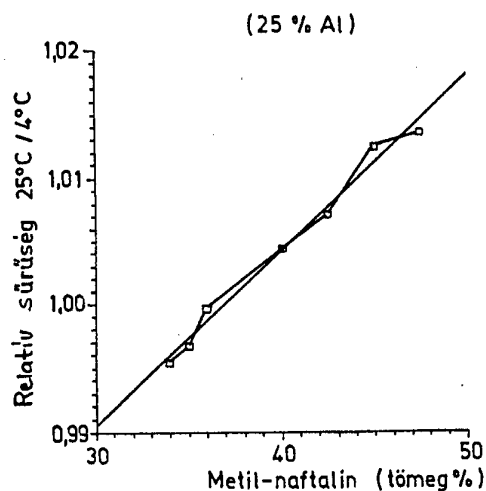
melynek oldhatósága vízben kisebb mint 1 tömeg%;

(b) 1,5–50 tömeg%-ban egy vagy több aromás szénhidrogénből álló első szerves oldószert, amely aromás szénhidrogének kauri-butanol értéke nagyobb mint 70, forráspontja 10<sup>5</sup> Pa nyomáson 110–360 °C relatív és sűrűsége kisebb mint 0,95;

(c) 1–12 tömeg%-ban egy emulgeálószer tartalmaz, továbbá a fentiekén kívül tartalmaz még

(d) 5–98 tömeg%-ban egy második szerves oldószert, amely az izotiazolon legalább 20 tömeg%-át oldja és relatív sűrűsége nagyobb mint 0,95 és amely egy vagy több 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített naftalinból, tetralinból, 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített tetralinból, vagy ezek elegyéből áll.

A találmány szerinti eljárással a koncentrátumból vagy egy vizes közeggel stabil makroemulziót állítanak elő.



(I)

A leírás terjedelme: 10 oldal (ezen belül 2 lap ábra)

**HU 208 683 B**

A találmány tárgya egy vízben stabil makroemulzió kialakítására képes izotiazolon koncentrátum. A találmány tárgya továbbá víz vagy egy vizes közegben a fenti izotiazolon koncentrátum stabil makroemulziójának előállítására szolgáló eljárás.

A találmány szerinti koncentrátum vagy annak makroemulziója mikrobák szaporodásának gátlására vagy megelőzésére fertőzött vagy arra hajlamos helyen, elsősorban textilen, faanyagban, bőrön, papíron vagy polimer litéxekből kialakított különböző filmek alkalmazható.

Tartósítószeret használnak textilek, faárúk, bőr és egyéb mikrobafertőzésnek kitett anyagok ipari felhasználása során. A gombás vagy baktériumos fertőzések az anyag elszíneződéséhez és/vagy bomlásához vezethetnek. Egyik gyakori alkalmazásnál a tartósítószerrel vízzel hígítják, majd a vizes oldatba bemelegítik a tartósítószerrel kezelni kívánt anyagot. Ezenkívül a tartósítószerrel vízzel előhígíthatják, vagy közvetlenül egy folyékony közegbe adagolhatják a közeg – mint például polimer emulziók vagy festékek esetében – beszárítása után kialakuló filmek tartósítására.

Abban az esetben, ha a tartósítószer vízben nem oldódik, sokszor vízzel elegyedő oldószerekkel és emulgeálószerrel elegyítik, abból a célból, hogy a víz hozzáadása után kialakuló emulzióban a tartósítószer legalább kezdetben a vizes közegben egységesen diszpergálva legyen. Ismert, hogy az ilyen tartósítószeret, mint például fungicid tulajdonságú izotiazolonokat, ezenbélül is a Rohm and Haas Company gyártó cég Kathon márkajelzésű biocidjait a kezelő elegybe helyezik.

Ismert az a kedvezőtlen jelenség, hogyha az izotiazolon fungicid emulzióiba merítik a kezelendő anyagot, mint például textilt, fát vagy bőrt, akkor az emulzió inhomogenitása miatt az anyag az izotiazolon nem egységesen veszi fel. Hasonló problémák merülnek fel az emulziók faanyagok impregnálására történő felhasználásánál is, melynél általában az izotiazolon emulziót az impregnálni kívánt faárut tartalmazó üstbe vezetik, majd a különböző eljárási módszereknek megfelelően nyomást vagy vákuumot alkalmaznak. A faanyagok által fel nem vett emulziót egy tároló tartályba szivattyúzzák, ahol sokszor egyáltalán nem keverve, vagy csak alig keverve a következő impregnálási eljárásig tárolják. A tárolt emulzió sokszor az egész tárolás folyamán vagy éjszakákon, illetve hétféteken át keveretlenül marad. Polimer litéxek vagy festékek adalékanyagaként előállított emulziók keveretlenül tárolásánál hasonló homogenitási problémák vannak. Ez a probléma fokozottan jelentkezik azokban az esetekben, amikor az emulziót – amit alig vagy egyáltalán nem kevernek – csak hetek múlva használják fel. Az emulzió szétválása a tartósítószer alul- vagy túl- adagolásához vezethet.

Az olajfázis idővel történő kiválása következtében keletkező inhomogenitásból eredő probléma kiküszöbölésére a technika állásából ismert egyik megoldás szerint mikroemulziókat alakítanak ki. Ilyen mikroemulziót ismertetnek például a 4954 338 számú ameri-

kai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. A mikroemulzió kis részecskemérete (<100 nm) következtében nincs fázisszétválás, azonban kialakításukhoz 5–10-szer több emulgeálószerre van szükség, mint a makroemulzió készítésénél. A nagy mennyiségű emulgeálószer sokszor károsan befolyásolhatja a tartósított anyag izotiazolon megtartását, amikor az anyag (mint például textília, faanyag vagy bőr) a tárolás folyamán vízzel érintkezik. A nagy mennyiségű emulgeálószer a vízzel történő érintkezés folyamán a vízzel oldhatatlan tartósítószer szolubilizálását idézheti elő, és ezáltal izotiazolon veszteséget okozhat. Ennek következtében természetesen az eredeti izotiazolon koncentráció által elvárt tartósító hatásnál gyengébb tartósítást lehet csak elérni. Az utószolubilizálás mértéke a jelen lévő emulgeálószer mennyiségétől függ: így általában kívánatos az emulgeálószer mennyiséget minimalizálni, a későbbiekben vízzel érintkező termék tartósítószer veszteségének a minimalizálására.

Ismert izotiazolonok, emulgeálószer és szerves oldószerek elegyének használata, vizes rendszerekkel hígítható izotiazolon emulzió-koncentrátumok előállítására. Ezek az emulzió-koncentrátumok hígítás után azonban nem rendelkeznek jó „fázis-stabilitás”-sal (nincs fázis-szétválás). Az ilyen emulziók fázis-szétválásának egyik oka az izotiazolon és az oldószer fázis-sűrűsége közötti nagy különbség.

Ismert, hogy például gabonák, különböző növények vagy talaj kezelésére peszticid/inszekticid/herbicidek, emulgeálószer és szerves oldószerek elegyét alkalmazzák diszperzió és/vagy vizes oldat formájában. A kereskedelmi forgalomban lévő peszticid emulzió-koncentrátumokat akkor tartják megfelelőnek, ha a hígítás után kapott emulziók 1–2 óra elteltével sem válnak szét, mivel ezen emulziók felhasználása alatt általában keverést alkalmaznak.

Abban az esetben, ha az „izotiazolon koncentrátum” kialakításához az izotiazolon tartósítószer feloldására csak oldószereket alkalmaznak, a koncentrátumot a felhasználás helyén hígítják az anyag merítőfürdőjéhez vagy a fa impregnálására használt vizes kezelőoldattal. Az ismert izotiazolon koncentrátumok előállítására alkalmazott oldószerek általában kis sűrűségű (relatív sűrűség <0,9) (relatív sűrűség – az oldószer sűrűsége a víz sűrűségére vonatkoztatva) aromás szénhidrogének, mint például xilol. Ezek a szükséges szolubilitási jellemzőkkel rendelkező oldószerek megfelelő mennyiségű vízzel oldhatatlan izotiazolonokat, mint például 4,5-diklor-2-(n-oktil)-3-izotiazolonokat oldanak fel. Ezek az izotiazolon koncentrátumok kis mennyiségben egy emulgeálószer is tartalmaznak, mely biztosítja, hogy a faárúk kezelésére használatos vizes oldattal történő hígításnál a koncentrátumból diszperzió/emulzió alakuljon ki. Mivel az oldószeres koncentrátum és az ebből hígítással kialakított vizes oldat sűrűsége között nagy a különbség, a kapott izotiazolon emulzió sokszor homogenitásban instabil, azaz a vizes fázis (relatív sűrűsége megközelítőleg 1) és az oldószeres izotiazolon fázis között fázis-elkülönülés következik be. A fázis-szétválásra való hajlam problé-

mákat okoz az izotiazolon tartósítószeres vizes emulzióinak ismételt felhasználásánál, mivel rövid időn belül a kezelendő anyag izotiazolon felvétele nem lesz egységes, az izotiazolon nem homogén eloszlása következtében. Különböző anyagok, mint például textil, faanyag vagy bőr bemelegítéses kezelésénél szükséges, hogy az oldat/emulzió homogénitása megfelelő időperióduson át megmaradjon tartósítószer pontos mennyiségének felvétele érdekében. Az olyan felhasználásoknál, ahol az izotiazolon emulziót megszakításokkal alkalmazzák és közben keverés nélkül tárolják, mint például látex kezelésére előemulzió készítésénél, vagy faanyag impregnálásánál, hasonló homogénitási követelmények vannak.

Fentiek ismeretében célunk volt vízben stabil makroemulzió kialakítására képes izotiazolon koncentrárum kidolgozása.

Úgy találtuk, hogy az izotiazolon emulzió-koncentrárumokba bizonyos típusú szerves oldószereket adagolva az izotiazolon-tartalmú kezelő oldat (emulzió) időbeli homogénitását (nincs fázis-szétválás) nagymértékben fokozni lehet, és ily módon a stabilitást néhány órától néhány hétre lehet emelni. Ezáltal az izotiazolonnal kezelendő anyag izotiazolon felvétele is egységesebb lesz. A találmány szerinti vízben stabil makroemulzió kialakítására képes izotiazolon koncentrárum,

(a) 1–35 tömeg%-ban (I) általános képletű izotiazolon, ahol a képletben

Y jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport

R és R<sup>1</sup> jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom;

melynek oldhatósága vízben kisebb mint 1 tömeg%;

(b) 1,5–50 tömeg%-ban egy vagy több aromás szénhidrogénből álló első szerves oldószert, amely aromás szénhidrogének kauri-butanol értéke nagyobb mint 70, forráspontja 10<sup>5</sup> Pa nyomáson 110–360 °C és relatív sűrűsége kisebb mint 0,95;

(c) 1–12 tömeg%-ban egy emulgeálószer tartalmaz, és

(d) 5–98 tömeg%-ban egy második szerves oldószert, amely az izotiazolon legalább 20 tömeg%-át oldja és relatív sűrűsége nagyobb mint 0,95 és amely egy vagy több 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített naftalinból, tetralinból, 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített tetralinból, vagy ezek elegeből áll.

„Stabil makroemulzió” alatt olyan makroemulziót értünk (általában emulzió részecske mérete legalább 1 µm), amely legalább 24 órán át, előnyösen legalább 1 héten át stabil.

Célunk volt a találmány szerinti koncentrárumot és víz vagy egy vizes hígító közeget, előnyösen vizet tartalmazó stabil makroemulzió kialakítására szolgáló eljárás kidolgozása is. Általában a találmány szerinti koncentrárumot úgy készítjük, hogy annak relatív sűrűsége ± 0,02 relatív sűrűség egység határok között megfeleljen a hígító közeg relatív sűrűségének. Így vizes hígításnál az emulzió koncentrárum relatív sűrűségének 0,98–1,02, előnyösen 0,995–1,005 között kell len-

ni. Sókat vagy egyéb szilárd anyagokat tartalmazó vízzel történő hígításnál a koncentrárum tartomány felezőpontjának nagyobbak kell lenni, hogy a sóoldat sűrűségének megfeleljen. Vizet és szerves anyagokat tartalmazó kis sűrűségű oldatok esetében a tartomány felezőpontja kisebb lehet, mint 1,000.

A találmány szerinti eljárás során vízbe vagy egy vizes hígító közegbe, hatásos mennyiségben egy találmány szerinti koncentrárumot adunk, mely koncentrárumnak a relatív sűrűsége a hígító közeg sűrűsége ±0,02, előnyösen ±0,01, még előnyösebben ±0,005 relatív sűrűség egység tartományon belül van.

A találmány szerinti koncentrárum, illetve annak vizes makroemulziója baktériumok, gombák vagy algák szaporodásának gátlására vagy megelőzésére alkalmas. Az alkalmazás során a baktériummal, gombával vagy algával fertőzött vagy arra hajlamos helyre vagy helybe, a szaporodás megakadályozásához elegendő mennyiségben egy találmány szerinti koncentrárumot vagy makroemulziót alkalmazunk. Ily módon kezelhetünk például egy vizes közeget, szilárd védő- vagy dekoráló filmet, textilt, bőrt, papírt vagy faanyagot. A kezelés során a koncentrárumot egy merítő-tartályban, vagy faáru impregnálásánál használt előhígító-tartályban hígíthatjuk, vagy vizes alapú anyagokhoz, mint például látexekhez, festékekhez adagolhatjuk.

A találmány szerinti koncentrárum olyan izotiazolonokat tartalmaz, amelyek vízben való oldhatósága kisebb mint 1 tömeg%. Szakemberek számára nyilvánvaló, hogy az izotiazolonok vizes oldhatósága az R, R<sup>1</sup> és Y helyettesítő csoportok típusától függ. Például abban az esetben, ha R = R<sup>1</sup> = halogénatom, akkor az alkilcsoport még két szénatomos rövidségű is lehet ahhoz, hogy az oldhatóság 1 tömeg%-nál kisebb legyen. Abban az esetben ha R és R<sup>1</sup> közül csak az egyik jelentése halogénatom és a másik jelentése hidrogénatom, akkor az alkil-csoportnak legalább négy szénatomosnak kell lenni, és ha R és R<sup>1</sup> jelentése is hidrogénatom, akkor az alkilcsoportnak legalább hat szénatomosnak kell lenni ahhoz, hogy az oldhatóság 1 tömeg%-nál kisebb legyen.

A találmány szerinti koncentrárum izotiazolonként előnyösen 2-(n-oktil)-3-izotiazolon, vagy 4,5-diklór-2-(n-oktil)-3-izotiazolon tartalmaz.

A találmány szerinti koncentrárum első oldószerként az izotiazolon oldani képes oldószert (az izotiazolon oldhatósága nagyobb mint 20 tömeg%, relatív sűrűsége kisebb mint 0,95) tartalmaz, így xilolt, Aromatic 100, Aromatic 150 (gyártócég: Exxon), Solvesso 100, Solvesso 150 (gyártócég: Exxon), Shell Sol A, Cyclosol 53 (gyártócég: Shell), pszeudokumén, Panasol AN-2K, Panasol AW-2L, Panasol AN-3N (gyártócég: Amoco), Cyclosol 27 (gyártócég: Shell) vagy Chartersol 1 (gyártócég: Charter) márkanévű oldószereket tartalmaz. Ezek közül a találmány szerinti koncentrárum előnyösen xilolt, Solvesso 100-at, vagy Solvesso 150-et tartalmaz. A Panasol márkanévű oldószerek magas forráspontú mono- és dialkil-naftalinokból álló aromás oldószerek. A Chartersol 1 oldószert 96 tömeg%-ban 8 szénatomos aromás vegyületeket tartalmaz, az Aromatic márkanévű oldószerek

96 tömeg%-ban 8 szénatomos aromás vegyületeket, a Cyclosol márkanevű oldószer 78 tömeg%-ban toluol/etil-benzolt tartalmaz és legfeljebb 22 tömeg%-ban tartalmaz telített vegyületeket. A kauri-butanol érték az aromás tartalom standard mérőszáma (Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11. kiadás, Von Nostrand Reinhold Co., NY, oldal 670). A tipikus aromás vegyületekre ez az érték: 80–105.

A találmány szerinti koncentrátum második oldószerként az izotiazolon oldani képes (oldhatóság nagyobb mint 20 tömeg%) 0,95-nél nagyobb relatív sűrűségű oldószerként egy vagy több 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített naftalint, tetralint, metil- vagy dimetil-tetralint tartalmaz. Kívánatos, hogy az oldószer vízoldhatóság 0,1 tömeg%-nál kisebb legyen. A találmány szerinti koncentrátum második szerves oldószerként előnyösen a kereskedelmi forgalomban hozzáférhető metil-, dimetil-, trimetil-, etil- és metil-etil-naftalint tartalmazó elegyet, közismert néven „metil-naftalint” tartalmaz. A továbbiakban az ilyen típusú oldószert metil-naftalin névvel jelöljük.

A találmány szerinti koncentrátum emulgeálószerként ismert izotiazolon koncentrátumokban szokásosan alkalmazott emulgeálószeret tartalmaz, így például egy vagy több oktil-fenol-etoxilátot, nonil-fenol-etoxilátot, primer vagy szekunder alkoholok etoxilátját, szorbitán-észtert, etoxilált szorbitán-észtert, etilén-oxid-propilén-oxid blokk polimert, etoxilált zsírsavat, etoxilált kasztorolajat, alkil-szulfátot, alkil-aril-szulfonátot, etoxilált alkil-fenolok szulfonátját vagy szulfátját, olajok és zsírsavak szulfátjait vagy szulfonátjait, foszfátokat, olefin-szulfonátokat, difenil-szulfonátokat vagy alkil-benzil- vagy alkil-aril-csoporttal helyettesített kvaterner ammónium-vegyületet. A koncentrátum emulgeálószeret tartalmazhat anionos felületaktív vegyületeket is, mint például nátrium-dodecil-benzolszulfonátot, kalcium-dodecil-benzolszulfonátot, vagy etanolamin-dodecil-benzolszulfonátot. A találmány szerinti koncentrátum emulgeálószerként előnyösen a kereskedelmi forgalomban hozzáférhető anionos és nemionos emulgeálószer keverékeket tartalmazhat, mint például Sponto (gyártócég: Witco), Toximul (gyártócég: Stepan), T-Mulz (gyártócég: Thompson-Hayward), vagy Triton (gyártócég: Rohm and Haas Co.) márkanevű emulgeálószeret. Ezek az emulgeálószeres különösen előnyösek abban az esetben ha az emulziókészítésnél kemény vizet kell alkalmazni.

A találmány szerinti koncentrátum 1–35 tömeg%, előnyösen 5–30 tömeg%, még előnyösebben 15–25 tömeg% izotiazolon tartalmaz. A találmány szerinti koncentrátum az emulgeálószer 1–12 tömeg%, előnyösen 2–10 tömeg%, még előnyösebben 3–7 tömeg% mennyiségben tartalmazza. Az első és második oldószer mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a koncentrátum relatív sűrűsége a hígító közeg relatív sűrűsége  $\pm 0,02$ , előnyösen  $\pm 0,01$ , még előnyösebben  $\pm 0,005$  relatív sűrűség egység tartományba essen.

Az alábbi készítmény táblázatban bemutatjuk a találmány szerinti koncentrátum komponenseinek mennyiségi tartományait. Az első és második oldószerre megadott tartományok a hígító közeg sűrűségéhez

legközelebb álló sűrűségű koncentrátum különböző összetétel lehetőségeit reprezentálják, adott izotiazolon és emulgeálószer koncentrációjánál. A táblázatban megadott tartományokkal jellemzett koncentrátumok 1,1, előnyösen 1,05 vagy ennél kisebb, még előnyösebben 1,02 vagy ennél kisebb relatív sűrűségű vizes hígító közeggel hígíthatók.

Készítmény táblázat

Izotiazolon tömeg%	1. oldószer tömeg%	2. oldószer tömeg%	Emulgeálószer tömeg%
1–35	1,5–50	5–98	1–12
Előnyösen			
5–30	3–45	15–90	2–10
Még előnyösebben			
15–30	5–32	35–77	3–7

Nem szükséges, hogy a találmány szerinti koncentrátum relatív sűrűsége a hígító közeg relatív sűrűségével pontosan azonos legyen, de közel azonosnak, azaz  $\pm 0,02$  relatív sűrűség egység tartományban kell lennie ahhoz, hogy stabil izotiazolon emulzió alakuljon ki, azaz az izotiazolon koncentrátum hígítása után néhány héttel se legyen fázis-szétválás. A technika állásából ismert izotiazolon emulzió-koncentrátumok csak első oldószereket tartalmaznak, és így a sűrűség különbség körülbelül 0,05, vagy ennél nagyobb, aminek következtében a fázis-szétválás már néhány órán belül megtörténik.

A találmány szerinti koncentrátumot és eljárását a makroemulzió előállítására az alábbi példákon keresztül mutatjuk be. Az 1. és 4. példában 0,095–1,02 relatív sűrűségű vizes hígító közegnek megfelelő sűrűségű koncentrátumok esetén bemutatjuk az egyes oldószer komponensek széles koncentráció intervallumát két különböző izotiazolon koncentráció mellett. A második példában a hígító közeg relatív sűrűsége  $\pm 0,005$  relatív sűrűség egység tartományba eső relatív sűrűségű izotiazolon emulzió koncentrátumok emulzió stabilitási adatait mutatjuk be. A 3. példában két, találmány szerinti koncentrátumot összehasonlítunk

– egy olyan technika állását reprezentáló izotiazolon emulzió-koncentrátummal, amely csak első oldószert tartalmaz; és

– egy olyan izotiazolon emulzió-koncentrátummal, amely a találmány szerinti komponenseket ugyan tartalmazza, de nem a megfelelő arányban, vagyis a koncentrátum és a vizsgált hígítószer sűrűség különbsége a kívánt  $\pm 0,02$  relatív sűrűség egység tartományhatáron kívül esik.

A példákban a koncentrációt tömeg%-ban adjuk meg, ami az egyes komponensek tömege az oldat vagy elegy össztömegének százalékában. A 4,5-diklór-2-(n-oktil)-3-izotiazolon jelölésére az Izotiazolon A jelölést használjuk. Aktív hatóanyag az Izotiazolon komponens, jelen esetben az Izotiazolon A-t értjük. Oldószerként Solvesso 100 és 150 márkanevű (gyártócég: Exxon

UK) oldószereket alkalmazunk. Az emulgeálószer keverék összetételét az egyes példákban adjuk meg. Az emulgeálószer komponensei a Witco Co. gyártmánya.

### 1. példa

Oldószer összetétel és relatív sűrűség 25 tömeg% hatóanyag (AI) tartalomnál  
Az alábbi összetételű 25 tömeg% hatóanyagot tar-

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	tömeg%						
Izotiazolon A (94%-os technikai tisztaság)	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
(AI)	(25,0)	(25,0)	(25,0)	(25,0)	(25,0)	(25,0)	(25,0)
Solvesso 100	34,5	33,5	32,5	28,5	26,0	23,5	21,0
Metil-naftalin	34,0	35,0	36,0	40,0	42,5	45,0	47,5
Emulgeálószer keverék	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Relatív sűrűség (25/4)	0,9954	0,9967	0,9997	1,0044	1,0071	1,0125	1,013

A metil-naftalin tartalom és relatív sűrűség adatokat és a legjobban illeszkedő egyenest az első ábrán ábrázoljuk.

### 2. példa

Izotiazolon emulziók fázis-szétválás stabilitása

Az 1. példában ismertetett II. koncentrátumot készítjük el, azzal a különbséggel, hogy az emulgeáló keverék összetétele 80 tömeg% Sponto 232T és 20 tömeg% Sponto 234T. A kapott koncentrátumot a továbbiakban IIA jelöléssel jelöljük. Három, 100 ml térfogatú, üveg dugós mérőhengerbe bemérünk 99 ml ionmentesített vizet (DIH<sub>2</sub>O), 342 ppm keménységű vizet és 1000 ppm keménységű vizet. A két kemény víz mintát Specifications for Pesticides, World Health Organization, 304. oldal (1973) helyen ismertetett „standard hard water” szabványos eljárással készítjük. Mindegyik hengerbe 1 ml IIA koncentrátumot mérünk be. Ezután a hengerek tartalmát harmincszor lassú átfordítással összekeverjük, majd a hengereket további keverés nélkül állni hagyjuk. A hengerekben figyeljük a fázisok szétválását 2 és 24 óra elteltével.

#### Minta

Megfigyelés	DIH <sub>2</sub> O	342 ppm keménységű víz	1000 ppm keménységű víz
2 óra	+	+	+
24 óra	+	+	+
8 hét	+	+	+
12 hét	+	-	-

„+” = nincs látható szétválás

„-” = krémes vagy olajos réteg kialakulás

A széles tartományban változó keménységű vízzel készített emulziók 8 héten át kitűnő stabilitást mutatnak.

talmazó koncentrátumokat készítjük el, majd 25 °C hőmérsékleten termosztát fürdőben a koncentrátumok relatív sűrűségét piknométerrel meghatározzuk. Az emulgeálószer keverék összetétele: 85 tömeg% Sponto 232T és 15 tömeg% Sponto 234T (anionos és nemionos emulgeálószer elegyek).

5

25

30

35

40

45

50

55

Az ionmentesített (DI) vízzel és IIA koncentrátummal készített emulzióból 12 hetes keverés nélküli állás után mintát veszünk. Mintát veszünk a henger aljáról és tetejéről, majd a mintákat nagynyomású folyadékkromatográfiai módszerrel a hatóanyagra (AI) nézve analizáljuk. Az aktív hatóanyag koncentráció a felső minta esetében 2300 ppm és az alsó minta esetében 2600 ppm (várt érték 2500 ppm). Ezek az értékek a „nincs krémesedés” vizuális megfigyelést támasztják alá, azaz nincs fázis-szétválás.

### 3. példa

Összehasonlító vizsgálat, csak egyféle oldószer alkalmazásával

Az 1. példában ismertetett módon IIA, VIII. és IX. készítményeket készítünk a 2. példában ismertetett emulgeátor keverék alkalmazásával. A VIII. és IX. készítmény összetételét az alábbiakban adjuk meg.

	VIII.	IX.
	tömeg%	
Izotiazolon A (94%-os technikai tisztaság)	26,5	26,5
(AI)	(25,0)	(25,0)
Solvesso 100	68,5	-
Metil-naftalin	-	68,5
Emulgeálószer keverék	5,0	5,0
	100,0	100,0

A kapott készítményeket ionmentesített vízzel hígítjuk (0 ppm keménység), majd a kapott emulziók stabilitását a 2. példában ismertetett módon vizsgáljuk. Eredmények:

5

## Minta

Megfigyelés	IIA	VIII.	IX.
2 óra	+	+	+
24 óra	+	-	-

Az eredményekből látható, hogy a VIII. és IX. készítmény esetében 2 és 24 óra között fázis-szétválás következik be, míg a IIA készítmény esetében nincs fázis-szétválás; várhatóan a minta legalább 12 héten át stabil, amint ezt a 2. példa eredményei igazolják. A IIA, VIII. és IX. készítmények relatív sűrűsége 1,00, 0,94 és 1,04. Csak a IIA készítmény sűrűsége elégíti ki a hígító közeg – jelen esetben víz – sűrűségétől <0,02

relatív sűrűség egységen belüli eltérés feltételét, ami magyarázza a vele készült emulzió kitűnő stabilitását.

## 4. példa

Oldószer összetétel és relatív sűrűség

20 tömeg% AI izotiazolon A-t, 3 tömeg% a 2. példában ismertetett emulgeáló keveréket és különböző mennyiségű első és második oldószert tartalmazó készítményeket készítünk. A relatív sűrűséget az 1. példában ismertetett módon határozzuk meg. Az összetételeket és relatív sűrűség értékeket az alábbi táblázatban adjuk meg. A metil-naftalin mennyiség és relatív sűrűség összefüggést a 2. ábrán ábrázoljuk.

	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
	tömeg%					
Izotiazolon A (95%-os technikai tisztaság)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
(AI)	(20,0)	(20,0)	(20,0)	(20,0)	(20,0)	(20,0)
Solvesso 150	26,0	20,0	16,0	13,5	11,0	8,5
Metil-naftalin	50,0	56,0	60,0	62,5	65,0	67,5
Emulgeálószer keverék	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Relatív sűrűség (25/4)	0,998	1,008	1,011	1,012	1,017	1,018

## 5. példa

Izotiazolon emulzió fázis-szétválás stabilitása

A következő összetételű készítményt készítjük el és különböző keménységű vízmintákkal hígítjuk.

Izotiazolon A	tömeg%	35
(94%-os technikai tisztaság) (AI)	(25,0)	
Solvesso 100	32,2	
Tetralin	37,0	
Sponto 232T	3,75	
Sponto 234T	1,25	40
	<u>100,00</u>	
Relatív sűrűség (25/4)	0,991	

Szétválás óra/hét eltelté után	Víz-keménység		
	0 ppm	342 ppm	1000 ppm
48 óra	+	+	+
1 hét	+	+	+
2 hét	-	+	+
5 hét	-	-	-

„+” = nincs látható szétválás

„-” = krémes vagy olajos réteg kialakulás

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Vízben stabil makroemulzió kialakítására képes izotiazolon koncentrátum, amely

(a) 1–35 tömeg%-ban (I) általános képletű izotiazolon, ahol a képletben

Y jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport

R és R<sub>1</sub> jelentése egymástól függetlenül hidrogén- vagy halogénatom;

melynek oldhatósága vízben kisebb mint 1 tömeg%;

(b) 1,5–50 tömeg%-ban egy vagy több aromás szénhidrogénből álló első szerves oldószert, amely aromás szénhidrogének kauri-butanol értéke nagyobb mint 70, forráspontja 10<sup>5</sup> Pa nyomáson 110–360 °C és relatív sűrűsége kisebb mint 0,95;

(c) 1–12 tömeg%-ban egy emulgeálószer tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a fentiekben kívül tartalmaz még

(d) 5–98 tömeg%-ban egy második szerves oldószert, amely az izotiazolon legalább 20 tömeg%-át oldja és relatív sűrűsége nagyobb mint 0,95 és amely egy vagy több 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített naftalinból, tetralinból, 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített tetralinból, vagy ezek elegyéből áll.

2. Az 1. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy második szerves oldószerként egy vagy több 1–3 szénatomos alkilcsoporttal helyettesített naftalint vagy tetralint tartalmaz.

3. A 2. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy második szerves oldószerként metil-, dimetil-, trimetil-, etil- és metil-etil-naftalint tartalmazó elegyet, közismert néven „metil-naftalint” tartalmaz.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy emulgeálószerként anionos és nemionos emulgeálószer keveréket tartalmaz.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy izotiazolonként 4,5-diklór-2-(n-oktil)-3-izotiazolont tartalmaz.

6. Az 1. igénypont szerinti 0,0995–1,005 relatív sűrűségű koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy

a) 20,0–25,0 tömeg%-ban 4,5-diklór-2-(n-oktil)-3-izotiazolont;

b) 26,0–34,5 tömeg%-ban egy több mint 95 térfogat%-ban aromásokat tartalmazó oldószert;

c) 3,0–5,0 tömeg%-ban anionos és nemionos emulgeálószer keveréket; és

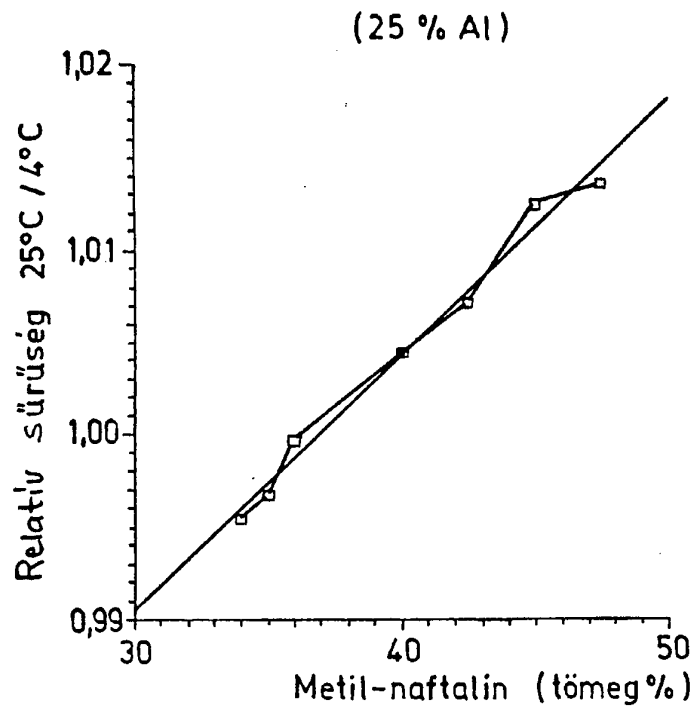
d) 34,0–50,0 tömeg%-ban metil-naftalint tartalmaz.

7. Az 1. igénypont szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy első szerves oldószerként több mint 95 térfogat%-ban aromásokat tartalmazó oldószert tartalmaz.

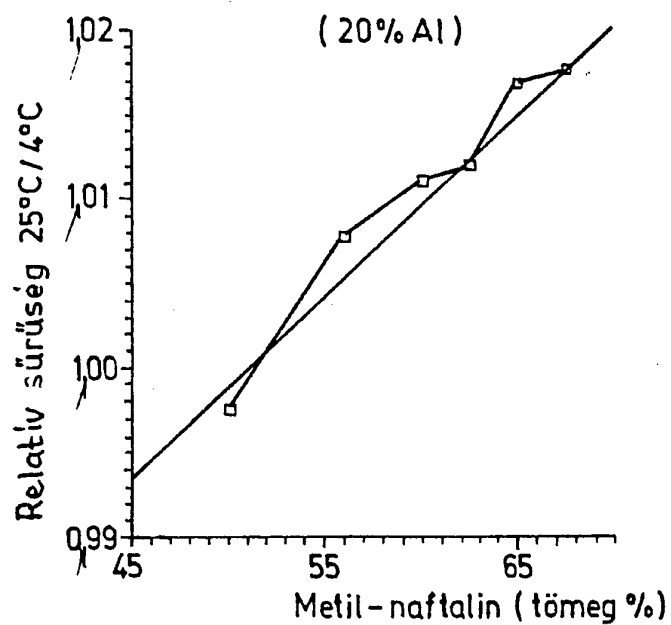
8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti koncentrátum, *azzal jellemezve*, hogy 5–30 tömeg%, előnyösen 15–25 tömeg% izotiazolont és 2–10 tömeg%, előnyösen 3–7 tömeg% emulgeálószer tartalmaz.

5 9. Eljárás víz vagy vizes közegben egy izotiazolon koncentrátum stabil makroemulziójának előállítására, *azzal jellemezve*, hogy vízbe vagy egy vizes hígító közegbe 0,01–10 tömeg% mennyiségben egy 1–8. igénypontok bármelyike szerinti koncentrátumot adunk, amely koncentrátum relatív sűrűsége a víz vagy a vizes hígító közeg relatív sűrűsége  $\pm 0,02$ , előnyösen  $\pm 0,01$  és még előnyösebben  $\pm 0,005$  relatív sűrűség egység tartományon belül van.

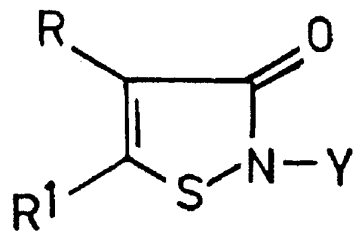
10 A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*; 15 hogy hígító közegként vizet alkalmazunk.



1. ábra



2. ábra



( 1 )