MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

SZABADALMI LEÍRÁS

181870

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

Bejelentés napja: 1979. VIII. 03. (DU–313)

Amerikai Egyesült Államok-beli elsőbbségei:
1978. VIII. 03. (U. S. SN 930,760)
1979. V. 29. (U. S. SN 042,191)

Közzététel napja: 1983. I. 28.

Megjelent: 1985. VII. 31.

Nemzetközi osztályozás:
NSZO$_3$:
B 01 J 3/02,
A01N25/00

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

Feltaláló:
Roche Robert Thomas kutató vegyész, Elmwood, Newark, Delaware, Amerikai Egyesült Államok

Szabadalmas:
E. I. Du Pont de Nemours and Company cég, Wilmington, Delaware, Amerikai Egyesült Államok

Eljárás inszekticid hatóanyagot tartalmazó mikrokapszulák előállítására

1

A találmány tárgya eljárás inszekticid hatóanyagot tartalmazó mikrokapszulák előállítására.

A metomil és az oxamil ismert fontos inszekticid készítmények.

A metomil kémiailag S-metil-N-[(metilkarbamoil)-oxitioacetamid] és az oxamil pedig S-metil-N,N'-dimetil- N-[(metilkarbamoil)-oxo]-1-tiooxamimidát.

Ezeknek az inszekticideknek azonban van néhány hátrányuk. Bár a metomil hatásos a gyapotinagfúró bogárral szemben, azonban bizonyos feltételek mellett a gyapotra fitotoxikus lehet. A metomil reziduális hatása rövid, azaz körülbelül három nap alatt nem-toxikus vegyületekké bomlik le. Ez környezetvédelmi szempontból előny, mert biztonságos, azonban hátrány abból a szempontból, hogy hatásos rovarirtás elérésére többszörös alkalmazásra van szükség. Ezen felül a metomil és az oxamil emlősökre nézve toxikus és óvatos kezelést és felhasználást igényel.

A 3 959 464 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban az emlősöknél mutatott toxicitás és fitotoxicitás csökkentésére és a reziduális hatás növelésére kidolgozott technika van leírva metil- és etil-paration esetében. A technológia abból áll, hogy az inszekticidet egy térhálós poliamid-polikarbamid burkon belül kapszulázzák oly módon, hogy a folyékony inszekticidet és a poli-funkciós monomert (savkloridot vagy izocianátot) vízben emulgeálják, további monomert adnak hozzá és a

2

monomereket térhálós poliamid-polikarbamiddá reagáltatják. A kapott mikrokapszulák mérete általában átlagosan 30–130 mikron között van és a peszticid és a polimer súlyaránya 2 : 1–10 : 1. A 3 959 464 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban leírt technológia a metomil és az oxamil esetében nem alkalmazható, mert a parationnal ellentétben ezek az anyagok szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak. Ezenkívül a metomil és az oxamil vízben oldódó szilárd anyagok és ezért vizes fázisban nem emulgeálhatók.

Az 1 371 179 számú nagybritanniai szabadalmi leírás XII. példájában egy szilárd inszekticid készítmény kapszulázását írják le oly módon, hogy az inszekticidet izocianátok kőolajos elegyében feloldják és ezt az oldatot vízbe öntik és emulzióképzés céljából kevertetik. Az izocianát egy részre aminná hidrolizálódik, amely azután az izocianáttal reagál és így képződik a polikarbamid kapszulaburok. Az eljárás hátránya, hogy a kőolaj oldószer együtt kapszulázódik az inszekticiddel és így csökken az inszekticid aránya, ily módon a kezelésnél, a csomagolásnál és a tárolásnál valamint felhasználásnál további problémák keletkeznek.

A jelen találmány olyan lényegében oldószer-mentes mikrokapszulák előállítására vonatkozik. A találmány szerint előállított mikrokapszula metomil, oxamil, valamint metomil más inszekticidekkel, például oxamillal, aldikarbbal, diflubenzuronnal, klórdimeformmal, metil-parationnal, etil-parationnal,

EPN-nel, fenvaleráttal, permetrinnel, dekametrinnel, cipermetrinnel, karbarillal, és leptophosszal.
Aldicarb:
2-metil-2-(metiltio)-propionaldehid-O-metil-karbamoiloxim
Diflubenzuron:
1-(4-klórfenil)-3-(2,6-difluorbenzoil)-karbamid
Klórdimeform:
N^2-(4-klór-o-tolil)-N^1,N^1-dimetil-formamidin
Paration-metil:
O,O-dimetil-O-4-nitro-fenil-foszforotioát
EPN:
O-etil-O-4-nitrofenil-fenil-foszfonotioát
Fenvalerát:
(RS)-α-ciano-(3-fenoxi-fenil)-metil-(RS)-4-klór-α-(1-metil-etil)-benzol-acetát
Permetrin:
3-fenoxibenzil (1 RS)-cisz-transz-3-(2,2-diklóretil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát
Dekametrin:
(S)-α-ciano-3-fenoxi-benzil-(1R)-cisz-3-(2,2-dibrómvinil)-2,2-dimetilciklo-propánkarboxilát
Carbaryl:
1-naftil-metil-karbamát
Leptophos:
O-4-bróm-2,5-diklór-fenil-O-metil-fenil-foszfonotioát,
képezett elegyéből, valamint térhálós polikarbamid kapszulafalból áll és az inszekticid össz-mennyisége a mikrokapszula 10–75%-át teszi ki. A mikrokapszulák előállítása úgy történik, hogy

a) metomilt, oxamilt vagy a metomil más inszekticidekkel képezett elegyét, poliizocianátot vagy poliizocianát diizocianáttal képezett elegyét tartalmazó metilén-kloridban feloldjuk,

b) az oldatot hűtött vizes felületaktív oldatba, előnyösen polivinilalkoholban emulgeáljuk,

c) a diamint vagy a poliamint vagy a kettő elegyét hozzáadjuk és így az emulgált oldat csöppecskéi köré kialakítjuk a térhálós polikarbamid kapszulafalat majd

d) a metilénkloridot eltávolítjuk.

A mikrokapszula előállításánál használt metilénklorid oldószer illékonysága nagyobb, mint a hatóanyagoké és így váratlanul úgy megy át a polikarbamid kapszula burkon, hogy a burkot egyáltalán nem károsítja. Igy a találmány szerinti inszekticid mikrokapszulák gyakorlatilag oldószer mentesek. A „gyakorlatilag oldószer-mentes" és az „oldószer-mentes" fogalmak azt jelentik, hogy a mikrokapszulák oldószer-tartalma nem több, mint 1 súly%.

Egy oldószer-mentes terméknek kifejezett előnyei vannak az irodalomból ismert kapszulázott termékekkel szemben. Az oldószer-mentes mikrokapszulák hatóanyagkoncentrációja magasabb és könnyebben és biztonságosabban csomagolhatók és kezelhetők. Igy emberekre nézve kisebb a toxicitás veszélye és a termésnél is könnyebben alkalmazható.

A találmány szerint a mikrokapszulákat részletesebben az alábbi módon állítjuk elő:

A: Metilénkloridot oldatot állítunk elő az alábbi komponensekből:

1. 10–50 súly% hatóanyag, metomil, oxamil vagy metomil és az alábbi inszekticidek egyikének elegye: oxamil, aldikarb, diflubenzuron, klórdimeform, metil-paration, etil-paration, EPN, fenvalerát, permetrin, dekametrin, cipermetrin, karbaril, leptophos. Hatóanyagként előnyösen metomilt és oxamilt alkalmazunk.
Bármilyen hatóanyag arányt alkalmazhatunk, ha ezek elegyét kapszulázzuk.

2. A végső mikrokapszula súlyára számított 0–30 súly% metilén-kloridban oldódó iners polimer például polimetil-metakrilát, polisztirol, sztirolkopolimer, vagy metil-metakrilát-kopolimerek stb.

3. Poliizocianát vagy poliizocianát és diizocianát elegyét előnyösen aromás diizocianát poliizocianáttal képezett elegyét használjuk, diizocianátként előnyös a 2,4-toluol-diizocianát.

A poliizocianát fogalmon legalább három funkciós izocianát csoportot tartalmazó szerves vegyületet értünk. A találmány szerint aromás poliizocianátként előnyösen polimetilén-polifenilizocianátot (-polimetilén-fenilizocianátot) (PAPI, Upjohn Co.).
vagy trifenilmetán-4,4',4''-triizocianátot használunk.
Diizocianátként előnyösen az alábbiakat használjuk:
2,4-toluol-diizocianát
2,6-toluol-diizocianát
2,4- és 2,6-toluol diizocianátok elegyei
hexametilén-diizocianát
para-fenilén-diizocianát
meta-fenilén-diizocianát
naftol-1,5-diizocianát
tetraklór-m-fenilén-diizocianát
diklórdifenil metán-diizocianát
4,4-difenil-diizocianát
bitolilén-diizocianát
difeniléter-diizocianátok
dimetil-difenil-diizocianátok.

Ha diizocianátot használunk, a poliizocianát mennyiségének legalább 10 mól százaléknak kell lenni a diizocianáthoz képest.

Az izocianát össz-mennyisége (diizocianát plusz poliizocianát) olyan, hogy az inszekticid koncentrációja a végső mikrokapszulákban 10–75 súly%, előnyösen 20–55 súly%.

B: Az ‚A' oldatot hozzáadjuk egy 0–15 °C-ra lehűtött B vizes oldathoz, amely felületaktív anyagból vagy azok elegyéből például polivinil-alkoholokból áll. A felületaktív anyaggal A-t B-be emulgeáljuk és a diszperziót addig tartjuk fenn, amíg a polimerizáció révén (C lépés) kialakul a mikrokapszula fala. A felületaktív anyag mennyiségét a szakember meg tudja határozni, de elegendő mennyiségnek kell jelen lenni ahhoz, hogy a kívánt emulziót létrehozza. Az A és B oldat térfogatarányа olyan, hogy a 30–50 térfogat% A+B-hez képest. Az A térfogatszázalék felső határát az határozza meg, hogy az „olaj a vízben" emulziót fenn kell tartani, úgy, hogy az emulzió inverziót elkerüljük. A és B elegyét keverjük és így 5–150 μ, előnyösen 10–50 μ részecskenagyságú cseppeket tartalmazó emulziót kapunk. Nagyobb részecskenagyságú, 150–750 μ részecskenagyságú cseppeket is állíthatunk elő attól függően, hogy a mikrokapszulákat hogy használjuk fel.

C: Az ‚A+B' emulzióhoz 0–15 °C-on az összes aminra vonatkoztatott 0–100 súly% diamint, például etiléndiamint vagy poliamint például dietiléntriamint vagy di- és poliamin elegyét adagoljuk.

A poliamin fogalmon legalább három primér vagy szekunder aminocsoportot tartalmazó alifás amint például dietiléntriamint, trietiléntetramint, tetraetilénpentamint vagy pentaetilénhexamint értünk.

A diamin fogalmon két primér vagy szekunder aminocsoportot tartalmazó alifás vagy aromás amint, például etiléndiamint, hexametiléndiamint, piperazint vagy tetrametiléndiamint, 1,5-diaminonaftalint, 1,8-diaminonaftalint, metiléndianilint, orto-fenilén-diamint, meta-fenilén-diamint, para-feniléndiamint értünk.

Poliamint vagy diamint használhatunk, de előnyös, ha az amin komponens 50–100 mól% diamin és 0–50 mól% poliamin. A találmány szerinti készítmény legelőnyösebb kiviteli alakjában az amin komponens 75–85 mól% diamin és 15–25 mól% poliamin. A polimerizáció alatt a hőmérsékletet 10–35 °C-on tartjuk. Az amint vagy önmagában vagy előnyösen legalább 20 súly% amint tartalmazó vizes oldat formájában adagolhatjuk. Az aminok és izocianát egymáshoz viszonyított aránya 95–300 mól%, előnyösen 110–200 mól%. A polimerizáció befejezése után az amin feleslegét pH = 5–8 értékre semlegesíthetjük sav például sósav vagy foszforsav hozzáadásával és így elkerülhetjük a vizes fázisban jelenlevő metomil vagy oxamil bázikus lebomlását.

D: A polimerizációs lépéssel kapjuk a metilénkloridot is tartalmazó kívánt inszekticid mikrokapszulákat. Ebben az időpontban a polikarbamid polimer kapszulaburok megduzzadt és ragadós és a részecskék, tehát a mikrokapszulák hajlamosak az egymáshoz tapadásra és ezáltal egymástól való elválasztásuk nehézkes. Ezért a metilénkloridot a mikrokapszulákból el kell távolítani és ezt úgy végezhetjük, hogy a C lépésből kapott szuszpenzió felszínén levegőt vagy nitrogén áramot engedünk keresztül vákuum alkalmazásával. Teljesen váratlanul a metilénklorid úgy megy át a kapszula falán, hogy a polikarbamid nem károsodik. Az inszekticid kéreg a kapszulafalon belül érintetlen marad.

E: A rendszerint 5–150 μ részecskenagyságú mikrokapszulákat a szokásos módszerekkel például töményítéssel vagy szűréssel izolálhatjuk, majd vízzel mossuk.

Bizonyos esetekben kívánatos lehet az izolációs lépés kiküszöbölése és a termék további felhasználása vagy úgy ahogy van, vagy vízzel hígítva történik, vagy más anyagot, például – a formulázást tulajdonságok javítására – sűrítőszert adunk hozzá.

A metomil nagyfokú kontakt aktivitással rendelkezik, ha topikálisan alkalmazzuk rovarokra. Az aktivitás egy részét elveszítheti, ha a metomil kapszulázva van és így a rovar külső felületével nem érintkezik. Ezért kívánatos lehet, hogy a kapszulázott metomil egy részét mikrokapszulázott metomillal keverjük össze és így közvetíthetjük a kontakt inszekticid hatást. Más kívánt inszekticid hatások kifejtése céljából a metomil mikrokapszulákat más inszekticidekkel, például diflubenzuronnal, klórdimeformmal, fenvaleráttal, permetrinnel, dekametrinnel, cipermetrinnel, vagy metil-paration mikrokapszulákkal (lásd 959 464 számú Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás) is összekeverhetjük.

A találmány további részleteit az alábbi példákkal szemléltethetjük:

A részeken általában súlyrészeket értünk. A felületaktív anyag minden példában polivinil-alkohol (Elvanol^R (E. I. du Pont de Nemours Co.), melyet 0,5%-os vizes oldatként állítottunk elő Osterizer keverővel vízben történő oldással.

A „térhálós polikarbamid" és a „térhálós polikarbamid polimer" fogalmak olyan polimert jelentenek, melyekben az ureidocsoportok ismétlődnek és a szomszédos polimer láncok között az amin és az izocianát közötti reakcióval létrehozott kötések vannak, melyek nem vesznek részt a lineáris lánc növekedésében. A térhálósítást általában a több mint két funkciós csoportot tartalmazó polimerizálható termék, például térhálós polikarbamidok esetében, triaminok vagy triizocianátok felhasználásával végezzük.

1. példa

Az alábbi oldatokat állítjuk elő:

A. Szerves fázis, közvetlenül felhasználás előtt állítjuk elő
15 ml metilén-klorid
15 mg metomil
2,6 ml 2,4-toluol-diizocianát
0,7 g PAPI^R polimetilén-polifenil-izocianát

B. Vizes fázis 0,5% Elvanol 50–42 polivinil-alkohol oldat

C. Amin-oldat
20 ml víz
3,6 ml etiléndiamin
1,4 ml dietiléntriamin

Mágneses keverővel felszerelt 250 ml Erlenmayer lombikba 60 ml 0,5% polivinil-alkohol B oldatot adagolunk. A B oldat jeges fürdőben 5 °C-ra történő lehűtése után az A oldatot, a szerves fázist élénk keverés közben hozzáadjuk. Az elegyet 30 másodpercig keverjük és így állandó emulziót képezünk, majd az előzőleg lehűtött C amin-oldatot adjuk hozzá (a hőmérsékletet 15 °C alatt tartjuk) és a keverés sebességét csökkentjük. A mikrokapszula szuszpenziót hagyjuk felmelegedni szobahőmérsékletre és szobahőmérsékleten egész éjjel keverjük miközben a metilénklorid eltávolítására légáramot engedünk a felszínen keresztül.

A mikrokapszulák izolációja a felülúszó folyadék eltávolítására először centrifugálással történik, majd vízzel mossuk és leszűrjük. A kapott cserszínű port a tölcséren száradni hagyjuk. Az izolált 10 g port 0,250 mm nyílású szitán szitáljuk. A kénanalízis szerint a metomil-koncentráció 53,5% és a többi térhálós polikarbamid polimer. Klóranalízis szerint a metilénklorid tartalom kevesebb volt mint 0,2%. A mikrokapszulák részecskemérete mikroszkópvizsgálat alapján 30–70 μ.

2. példa

Ebben a példában iners polimert poli(metilén-metakrilátot) Elvacite^R (E. I. du Pont de Nemour Co) adtunk a szerves fázishoz. Az alábbi oldatokat állítottuk elő:

A. Szerves fázis
20 ml metilén-klorid
4,2 g Elvacite^R 2010
17 g metomil
2,6 ml 2,4-toluol-diizocianát
1,8 g PAPI^R

B Vizes fázis
50 ml 0,5% vizes Elvanole^R 50–42

C Amin oldat
10 ml víz
3,6 ml etiléndiamin
1,4 ml dietiléntriamin.

Az 1. példában leírt eljárással 17,2 g mikrokapszulát izolálunk, melynek kén-analízise azt mutatja, hogy a metomiltartalom 48% és a metilénklorid tartalom klóranalízissel 0,2-nél kevesebb. A részecskenagyság 30–70 μ mikroszkópos vizsgálat szerint.

3. példa

Ebben a példában Shell 314 polisztirolt használunk a szerves fázishoz adandó iners polimerként. Az alábbi oldatokat állítjuk elő:

A Szerves fázis
20 ml metilénklorid
4,2 g polisztirol (Shell 314)
17 g metomil
2,6 ml 2,4-toluol-diizocianát
1,0 g PAPI^R

B Vizes fázis
60 ml 0,5% vizes Elvanol^R 50–42

C Amin oldat
10 ml víz
3,6 ml etiléndiamin
1,4 ml dietiléntriamin

Az 1. példában leírt eljárás szerint járunk el, és így 16,0 g izolált mikrokapszulát kapunk, melynek kénanalízise 27,8% metomilt és klóranalízise 0% vagy 0,2%-nál kevesebb metilénkloridot mutatott ki. Mikroszkóp-vizsgálat szerint a részecskenagyság 30–70 μ.

4. példa

Az alábbi oldatokat állítjuk elő:

A Szerves fázis
90 ml metilénklorid
90 g metomil
46,2 ml 2,4-toluol-diizocianát
21,6 g PAPI^R

B Vizes fázis
290 ml 0,5% vizes Elvanol^R 50–42

C Amin oldat
50 ml víz
40,8 ml etiléndiamin
16,6 ml dietiléntriamin

500 ml-es bedugaszolt gyanta edénybe 290 ml B oldatot adagolunk. Az elegyet jeges fürdőben lehűtjük 15 °C-ra és élénk keverés közben az A szerves fázist adjuk hozzá. 2 percig keverjük, majd a keverés sebességét csökkentjük és az előzőleg lehűtött C oldatot adjuk hozzá. Az elegy hőmérséklete gyorsan 32 °C-ra emelkedik és 30 perc alatt lassan lehűtjük. A jeges fürdőt eltávolítjuk és a szuszpenzió felületén a metilénklorid eltávolítása céljából levegő áramot engedünk át.

A mikrokapszulákat centrifugálással izoláljuk, hogy a felülúszó folyadékot eltávolítsuk, 150 ml vízben újradiszpergáljuk és levegőn szárítjuk és így 149 g cserszínű port kapunk, amely 41,9% metomilt tartalmaz, amelynek részecskenagysága Coulter számláló szerint 10–40 μ, átlagos részecskenagysága 21 μ.

5. példa

2,4- és 2,6-toluol-diizocianát (Hylene^{R}TM) (E. I. du Pont de Nemours Co.) 80 : 20 arányú elegyét használjuk diizocianátként. Az alábbi oldatokat állítjuk elő.

A Szerves fázis
15 ml metilénklorid
15 g metomil
5,2 ml 2,4- és 2,6-toluol-diizocianát 80 : 20 arányú elegye
1,4 g PAPI^R

B Vizes fázis
50 ml 0,5% vizes Elvanol^R 50–42

C Amin oldat
10 ml víz
7,2 ml etiléndiamin
2,8 ml dietiléntriamin.

500 ml bedugaszolt gyanta edénybe 50 ml B oldatot adagolunk. Jeges fürdőben 10 °C-ra hűtjük, majd élénk keverés közben az A szerves fázist adjuk hozzá. 45 másodpericg keverjük, majd a keverés sebességét csökkentjük, előzőleg lehűtött C oldatot adunk hozzá. A kapott szuszpenziót 30 percig keverjük, majd a felületen levegőt áramoltatunk keresztül, hogy a metilénkloridot eltávolítsuk.

A mikrokapszulákat az előző példákban megadott módon izoláljuk, és így 13,2 g cserszínű port kapunk, amely folyadék-kromatografálással elemezve 44,9% metomilt tartalmaz. Az átlagos részecskenagyság mikroszkóp vizsgálat szerint 18–20 μ.

Formálás

Az előző példákban leírt mikrokapszulák formázott készítményeit nedvesíthető porok vagy vizes szuszpenzió formájában állíthatjuk elő a szokásos

módon. Ezeket a permetezhető készítményeket megfelelő közegben alkalmazhatjuk és hektáronként néhány litertől többszáz literig terjedő térfogatban vihetjük fel. A nagy koncentrációjú készítményeket elsősorban közbenső termékként használhatjuk további formulázott készítmények előállítása céljából. Ezek a készítmények 10–99 súlyszázalékban tartalmazzák a mikrokapszulákat és legalább egy a) 1–20% körüli felület aktív anyagot és b) 9–99% szilárd vagy folyékony iners hígítóanyagokat tartalmaznak.

A mikrokapszula-készítmények a fenti komponenseket megközelítőleg az alábbi arányokban tartalmazzák:

mikrokapszula	hígító(k)	felületaktív anyag(ok)
súly%*		
nedvesíthető por		
vizes szuszpenzió		

* a mikrokapszula súlya plusz legalább egy felületaktív anyag vagy hígító egyenlő 100 súly%.

A felületaktív anyag és a hatóanyag nagyobb aránya szükséges néhány esetben és ez a készítménybe való keveréssel vagy tartály-keveréssel biztosítható.

Tipikus szilárd hordozókat írnak le Watkins és társai: „Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. kiadás, Dorland books, Caldwell, N. J.

A finomabb részecskéjű hígítók a nedvesíthető por előállításánál előnyösek. Előnyösen vizet használunk, mint folyékony hígítószert, de más vízoldékony anyag, például alkoholok, glikolok vagy ketonok is alkalmazhatók javított fagyási tulajdonságok elérése céljából, példaképpen megemlíthetők a metanol, etanol, aceton, propilénglikol stb. A felületaktív anyagokat és ajánlott alkalmazásukat lásd „McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", McCutcheon Division, MC Publishing Co., Ridgewood, New Jersey és Sisely és Wood, „Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964 irodalmi helyen sorolják fel. Valamennyi formulázott készítmény tartalmazhat kisebb mennyiségben habzásgátló, összetapadást gátló, korrózió és mikrobiológiai növekedést gátló anyagokat vagy pH puffert.

A készítmények előállítási módszerei jól ismertek. Keveréssel finom szilárd készítményeket lehet előállítani.

A vizes szuszpenziókat közvetlenül a kapszulázó szuszpenzióból állíthatjuk elő a szárított mikrokapszulák izolálása nélkül melegítéssel és/vagy levegő vagy nitrogén áramnak a felületen történő áteresztésével a metilénklorid eltávolítása céljából. Ezután további hígítókat vagy felületaktív anyagokat adhatunk hozzá.

A szakember számára nyilvánvaló, hogy a fenti formulázott készítmények csak az egyes formulázási formák reprezentatív képviselői és más termék formák is előállíthatók.

Az alábbi példákban a komponensek aránya súlyszázalékban van megadva.

6. példa

Nedvesíthető por

Metomil mikrokapszula	40 %
Dioktil nátrium-szulfoszukcinát	1,5 %
Nátrium lignin-szulfonát	3 %
Kis viszkozitású metilcellulóz	1,5 %
Attapulgit	54 %

A komponenseket alaposan összekeverjük és csomagolás előtt 50 számú (U.S.A.) 0,3 mm nyílású szitán átszitáljuk. Kívánt esetben a mikrokapszulákon kívül valamennyi komponenst megőrölhetünk kalapácsos vagy fluid energia malomban, hogy a komponensek részecskenagyságát csökkenthessük. A mikrokapszulákat ezután belekeverhetjük ebbe a megőrölt premixbe.

7. példa

Nedvesíthető por

Metomil mikrokapszula	96%
Nátrium-alkilnaftalinszulfonát	2%
Nátrium ligninszulfonát	2%

A komponenseket alaposan összekeverjük és 0,3 mm nyílású 50 számú (U.S.A.) szitán átszitáljuk csomagolás előtt.

A találmány szerinti mikrokapszulákat a mezőgazdaságban rovarirtásra és nematódák ellen alkalmazhatjuk, amikor az inszekticid hatóanyag metomil, oxamil, vagy metomil és más, fent felsorolt inszekticidek elegye. Az alábbi példákból kitűnik, hogy jobb reziduális inszekticid és nematocid tulajdonságokkal, csökkentett fitotoxicitású anyagokat kapunk, melyek a metomilt szabályozhatóan szabadítják fel.

A rovarokat úgy irtjuk, hogy a mikrokapszulákat a fertőzés helyén a védendő területen vagy magukon a kártevőkön alkalmazzuk. A mezőgazdaságban a termésen található rovarok ellen a mikrokapszulákat általában a fertőzött növényi részekre, lombozatra vagy a védendő területre visszük fel. A hatásos mennyiség a használt vegyülettől, az irtandó rovarfajtától, élet stádiumától, méretétől és elhelyezkedésétől, az eső mennyiségétől, az évszaktól, nedvességtől, az alkalmazás típusától, a növények egymásközötti távolságától és más tényezőktől függ.

Általában a mezőgazdaságban rovarirtásra 0,05–10 kg hatóanyagot használhatunk hektáronként, de 0,15–5 kg/ha is elegendő. Szabadföldi kísérleteknél általában 0,25–3 kg/ha mennyiséget használunk.

A nematódák esetében a mikrokapszulákat a fertőzés helyén, a védendő területen vagy a kártevő helyén alkalmazzuk. A mezőgazdaságban a termésnél a mikrokapszulákat úgy alkalmazzuk, hogy általában a növény egy részére vagy a körülvevő fertőzött vagy védendő talajba visszük fel. A hatásos mennyiség a kártevő fajtájától, életstádiumától, méretétől és helyétől, a csapadék mennyiségétől, az évszaktól, a

nedvességtől, a talaj típusától, a kezelt terület százalékos arányától, az alkalmazás módjától és más tényezőktől függ. Általában 3–30 kg hatóanyag/ha szükséges a nematódák ellen, de rendszerint 5–10 kg/ha is elegendő sok esetben.

A metomil mikrokapszuláknak sok előnye van az ismert vegyületekkel szemben. Igy például a jobb reziduális inszekticid és nematocid hatás csökkentheti a szorosan elhelyezett termés kezelésének többszöri megismétlését és ez a termesztő szempontjából gazdaságos és kevesebb peszticid kerül a környezetbe. Annak is kisebb az esélye, hogy az ily módon alkalmazott peszticid károsítja a növényt. Egy speciális előny a gyapotra gyakorolt kisebb mellékhatás. A kezelt levelek zöldek maradnak és nem pirosodnak úgy, mintha ugyanezeket a peszticideket más formában alkalmazzuk.

A találmány szerinti mikrokapszulákat összekeverhetjük fungicidekkel, baktericidekkel, akaricidekkel, valamint más nematocidekkel vagy biológiailag aktív vegyületekkel, hogy a kívánt hatást minimális ráfordítási idővel, energiával és anyaggal érjük el. A hozzáadott biológiailag aktív anyagok mennyisége a kompozíció minden részére számított 0,05–25 súlyrész lehet.

A találmány szerinti mikrokapszulákat összekeverhetjük kapszulázott metomillel, oxamillal vagy más inszekticiddel vagy nematociddal, hogy rögtön az alkalmazás után fokozott hatást kapjunk a jobb reziduális inszekticid és nematocid hatással együtt, amely a kapszulázásból ered. Az ilyen elegyeket előállíthatjuk kombinált egyenkénti csomagolásban vagy spray-tartályban tartály-keveréssel. A nem-kapszulázott és kapszulázott hatóanyag aránya széles határokon belül, de rendszerint 1 : 10–10 : 10-ig változhat.

8. példa

Piros futó paszuly levélzetére két-leveles stádiumban mikrokapszula diszperziókat folyatunk különböző koncentrációban. A diszperziókat úgy állítjuk elő, hogy megfelelően kimért mikrokapszula mennyiséget 100 ml vízzel hígítunk, amely 1 : 5000 arányban felületaktív anyagot, például nátrium-lauril-szulfátot tartalmaz (Duponol^{R} C) (E. I. du Pont de Nemours Co.). Szárítás után a növényeket mesterséges világítás alá helyezzük 25 ± 2 °C-on és 54 ± 5% relatív nedvességtartalom mellett tartott helységben. Két nap múlva a leveleket levágjuk a növényekről és 10 cm-es Petri-csészékbe helyezzük nedves szűrőpapírral együtt, hogy a növényeket frissen tartsuk. Tíz amerikai sereghernyó lárvát helyezünk minden edénybe. A kísérleteket kétszer végezzük el. Az egységeket 25 ± 2 °C-on és 54 ± 5% relatív nedvességtartalom mellett tartott helységben tároljuk. Az elpusztulási százalékot két nap múlva értékeljük ki. Hét nap múlva a növényeket megszárítjuk és viszonylag nedves helységbe helyezzük, további leveleket vágunk le a növényekről és ugyanúgy vizsgáljuk, mint a két nap utáni levágásnál.

Mikrokapszula készítmény	Hatóanyag-koncentráció a sprayben %	Elpusztult lárvák % 2 nap	7 nap
1. példa	0,01	100	100
	0,005	85	95
2. példa	0,01	100	100
	0,005	90	95
3. példa	0,01	100	–
	0,005	95	–
4. példa	0,01	100	100
	0,005	100	100
5. példa	0,01	100	100
	0,005	100	100
kezeletlen kontroll	–	0	0
kapszulázott metomil	0,01	5	0

* A hatóanyag a spray metomil-koncentrációjára vonatkozik.

9. példa

Körülbelül 30 cm magas, 5–6 igazi levelekkel rendelkező, cserepes gyapotnövényeket csuromvizesre permetezünk 500 ppm mennyiségben az alábbi mikrokapszula vizes diszperziójával. A permetlevek Duponol^{R} felületaktív szert tartalmaznak 1 : 500 koncentrációban. Más növényeket is hasonlóan kezelünk metomillal. Szárítás után a növényeket melegházba helyezzük, és megfigyelés alatt tartjuk.

Mikrokapszula készítmény	Kiértékelés[2] (8 nap)
500 ppm AI[1]	
A test	
1. példa	0
3. példa	3R
kapszulázatlan metomil	5R
kezeletlen kontroll	0
B teszt	
2. példa	0,2R
kapszulázatlan metomil	4R
kezeletlen kontroll	0
C teszt	
4. példa	0
kapszulázatlan metomil	3R
kezeletlen kontroll	0
D teszt	
5. példa	0,25R
kapszulázatlan metomil	4R
kezeletlen kontroll	0

[1] AI hatóanyag (metomil)

2 tipikus metomil hatás, a régebbi levelek megpirosodnak, enyhén ráncosodnak, a fiatal leveleken fekete pontok keletkeznek. Az értékelési skála 0–10, 10 azt jelenti, hogy a teljes levél terület érintett.

Szabadalmi igénypontok:

1. Eljárás inszekticidet, előnyösen metomilt (S-metil-N-[(metilkarbamoil)-oxitioacetamid] tartalmazó 5–100 μ méretű mikrokapszulák előállítására polikarbamid-kapszulafal in situ kialakításával, azzal jellemezve, hogy az inszekticid hatóanyagot (hatóanyagokat) és poliizocianátot vagy 90–75 mól% diizocianát és 10–25 mól% poliizocianát elegyét és 0–30 mól% polimert, előnyösen polimetil-metakrilátot vagy polisztirolt, metilénkloridban feloldjuk és a kapott oldatot 0–15 °C-ra lehűtött vizes felületaktív oldatban, előnyösen polivinil-alkoholban emulgeáljuk, és 50–100 súly% diamint valamint 0–50 súly% poliamint adunk hozzá, – az aminok és izocianátok aránya 95–300 mól% –, a térhálós polikarbamid kapszulafal képződése után keverjük a szuszpenziót és a metilénkloridot ismert módon eltávolítjuk. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a metilénklorid oldat a poliizocianáton kívül diizocianátot tartalmaz és diamin és poliamielegyét adjuk az emulzióhoz. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy diizocianátként és poliizocianátként aromás izocianátokat alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy diizocianátként 2,4-doluol-diizocianátot használunk. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy poliizocianátként polimetilén-polifenil-izocianátot alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy diaminként etilén-diamint és poliaminként dietilén-triamint használunk. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a kapszula kialakítását 0–35 °C közötti hőmérsékleten végezzük. (Elsőbbsége: 1979. V. 29.)

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a kapszula kialakítását 0–15 °C közötti hőmérsékleten végezzük. (Elsőbbsége: 1978. VIII. 03.)

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

84.4452 – Zrínyi Nyomda, Budapest

7