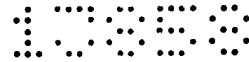


1930/91

58 003



A

54.083/BE

**KÖZZÉTETELI
BEJELENTÉS** K I V O N A T

Mikrokapszulázott agrokémiai készítmények és eljárás
előállításukra

Sandoz Ltd., BÁZEL, SVÁJC

A bejelentés napja: 1990. 09. 24.

Elsőbbsége: 1989. 09. 28. (413,795),

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP90/01618

A nemzetközi közzététel száma: WO

A találmány tárgyát gyorsan kilugozódó agro-
kémiai vegyszerek igen kevésbé oldódó sóalakjai, ezek
kapszulázott formái, és gyártási eljárása, valamint
használata képezi.

Lue

1930/91

58 002 - 2



A

54.083/BE

SZC & K.
BUDAPESTI SZAKPÁRTI HONVÉDI
SZERVEZETEK IRODA
1061 BUDAPEST, DALSTENHÉZ U. 10.
TELEFON: 152-3733

13853

NS205

A 01N 25/28

A 01N 39/04

A 01N 37/10

B 01 F 13/14

C 07 C 65/21

C 07 C 59/64

KÖZZÉTÉTEL PÉLDÁNY

Mikrokapszulázott agrokémiai készítmények és eljárás
előállításukra

Sandoz Ltd., BÁZEL, SVÁJC

Feltalálók:

CREECH David Cavanaugh, MUTTENZ, SVÁJC,

CURTIS Ralston, MOUNTAIN VIEW, KALIFORNIA,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1990. 09. 24.,

Elsőbbsége: 1989. 09. 28. (413,795),

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP90/01618

A nemzetközi közzététel száma: WO

A találmány tárgyát mikrokapszulázott agrokémiai vegyszer, ezt tartalmazó készítmények képezik, valamint eljárás előállításukra.

Agrokémiai vegyszerek alkalmazásra alkalmas formában történő kiszerezésére olyan készítmények kívánatosak, amelyek optimalizálják a hatóanyag-komponens hatását a cél-szervezetre, ugyanakkor minimalizálják a környezetre, különösen a meg nem célzott állatokra és növényekre gyakorolt hatásukat. Egy ilyen, az utóbbi években az agrokémiai készítmények vonatkozásában széleskörűen vizsgált recepturálási technika a mikrokapszulázás.

Különösen gyógyszerkészítményekkel és színezékekkel kapcsolatosan bizonyos ideje különböző mikrokapszulázási technikák váltak ismertté.

Ismert mikrokapszulázási technikákat irnak le például a következő szabadalmi leírások.

A 3 516 941 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás karbamid-formaldehid (UF) gyanták használatát írja le vízben oldhatatlan töltet-anyagok, ezeken belül agrokémiai vegyszerek kapszulázására.

A 4 105 823 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás melamin-formaldehid(MF) előkondenzátumok használatát írja le egyéb oldható polimerekkel történő térhálósításra finomeloszlású anyagok mikrokapszulázása céljából.

A 4 534 783 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás vizben oldható anyagok, közöttük agrokémiai vegyszerek mikrokapszulázására egy szakaszos, két lépéses eljárást ír le.

A 4 557 755 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás agrokémiai vegyszerek mikrokapszulázását írja le UF, MF és tiokarbamid-formaldehid (TUF) előpolimerekkel polikondenzátumokat képező kationos karbamidgyanta felhasználásával.

A hivatkozott források mindegyike további mikrokapszulázási technikákat is leír.

Bizonyos agrokémiai vegyszerekkel, különösen gyomirtószerekkel kapcsolatos probléma, hogy ezek a talaj-
^{juttatva}
 ra mérsékelten durva texturájú talajok vagy kis mennyiségű, például 2,0 tömeg%-nál kevesebb szerves anyag tartalmu talajok esetében - esőzés vagy öntözés hatására hajlamosak a gyors kilugozódásra. Ez a probléma általában kizárja vagy korlátozza az ilyen agrokémiai vegyszerek sarjadás előtti alkalmazását. Így ilyen hátrányos tulajdonsággal rendelkező gyomirtószere/ ^{jelenléte} a korai gyomok csirázása során - ha egyáltalában - csak ismételt alkalmazással vagy nagyobb mennyiségben történő alkalmazással biztosítható, ami növeli a fiatal haszonnövények károsodásának veszélyét vagy gazdaságtalan vagy környezetvédelmi szempontból nem kívánatos.

Számos különféle mikrokapszulázási technika, egyes esetekben több évtizedes ismerete ellenére, eddig nem volt lehetőség az ilyen, gyorsan kilugozódó agrokémiai vegyszerek olyan kereskedelmileg életképes mikrokapszulázott formájának létrehozására, amely biztosítaná a négy fő cél elérését, nevezetesen a gyomnövekedés-szabályozását, a céltalaj-zóna alatti kilugozódás csökkentését, növelné a megmaradást a talajban, különösen a gyommagok csirázási zónájában, és megelőzné a terméskárosodást.

Meglepetésszerűen azt találtuk, hogy kiünő eredmények érhetők el, ha a gyorsan kilugozódó agrokémiai vegyszert karbamid-, tiokarbamid- és/vagy melamin-formaldehid előpolimerekből képezett, térhálósított polimerben mikrokapszulázzuk.

A jelen találmány tárgya ezért eljárás gyorsan kilugozódó agrokémiai készítmények mikrokapszulázására, mely abban áll, hogy

- a) az agrokémiai vegyszerek egy folyadékkal képezett szuszpenziójához karbamid-, tiokarbamid- vagy melamin-formaldehid előpolimert adunk vagy ezek keverékét adjuk és
- b) nevezett előpolimert az agrokémiai készítményt magába záró, térhálósított polimerré térhálósítjuk.

Ez a mikrokapszulázási eljárás egy lépésben vagy az a) és b) lépcsők ismétlése útján, egymást követő

lépésekben hajtható végre.

A találmány egy másik tárgya agrokémiai készítmény, amely egy gyorsan kilugozódó, térhálósított karbamid-, tiokarbamid- vagy melamin-formaldehid előpolimerbe vagy előpolimer-keverékbe mikrokapszulázott vegyszert egy agrokémiailag elfogadható hordozóanyaggal együtt tartalmaz.

A találmány egy további tárgyát a gyorsan kilugozódó agrokémiai vegyszerek igen kevésbé oldódó sóformái képezik.

A találmány szerinti mikrokapszulázás különösen olyan agrokémiai vegyszerekre alkalmas, ahol a leküzdendő növényi kártevő vagy nemkívánatos gyomnövekedés a talaj felső rétegeiben jelentkezik. A találmány szerinti mikrokapszulák vizenyős területeken, mint moszkító tenyésztő területeken vagy parlagföldeken is használhatók.

A találmány szerinti mikrokapszulázás különösen olyan agrokémiai vegyszerekre alkalmas, amelyeknél a gyors kilugozódási hajlam normális körülmények között kizárná vagy korlátozná a sarjadást megelőző, tartós idejű alkalmazást. Ilyen agrokémiai vegyszerek például azok, amelyek karboxil savcsoportot tartalmaznak. Ilyen gyomirtószernek előnyös példái a sarjadás előtt alkalmazandó gyomirtószernek, mint a benzooesav- és fenoxi-karboxil sav-származékok, például a dicamba, MCPA, 2,4-D vagy egyéb gyomirtószernek,

például a glyphosat, alachlor, acetochlor, metolachlor és a 2-klór-N-[1-metil-2-metoxil]-N-(2,4-dimetil-tien-3-il)-acetamid, melyet a 4 666 502 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ír le.

Az agrokémiai vegyszer lehet szilárd, kristályos vagy amorf vagy folyékony, például olaj alakú. Lehet oldható abban a folyadékban, amelyben szuszpendálva van, de ebben az esetben főlegesen kell lennie, vagyis a folyadéknak az agrokémiai vegyszerben túltelítettnek kell lennie.

Ezért bejelentésünk speciálisan a fentebb nevezett gyomirtószeresek olyan sóalakjaira vonatkozik, amelyek abbana folyadékban, például vízben, amelyben szuszpendálva vannak, csak kevésbé oldhatók.

Ilyenek a nátrium-, kálium-, kalcium-, réz-, vas-, aluminiúmsók, vagy szerves sók, mint dimetil-amin-, amino-propil-morfolinsók és 14 vagy több atomos szerves zsiramin, mint triamilamin-, tridecilamin-, dimetil-dodecilamin-, Adogen[®]-(primer, átlagosan 16 szénatomos n-alkil-) és Primene[®]-(primer, átlagosan 14 szénatomos terciér-alkil) sóformák. Előnyös sóformák azok, amelyek csak kevésbé oldódnak vízben és hidrolitikus körülmények között stabilisak, mint például az aluminiúm-, vas-, réz- és kalcium-sók.

A dicamba, MCPA és 2,4-D aluminiúm- és vassói,

közelebből Al(III) és Fe(III) sói az előnyös sóformák. Ugy véljük, hogy az MCPA aluminiumsója és az MCPA, valamint dicamba Fe(III) sói újak.

Az ilyen sóformák a karboxil savcsoportot tartalmazó vegyületek alumínium- és vassóinak előállításánál szokásos és ismert eljárásokkal állíthatók elő, például úgy, hogy a vegyületet egy kivánt fémsóval, például FeCl₃-mal vagy AlCl₃-mal oldatban reagáltatjuk. Egyes helyzetekben ilyenkor a vegyületek komplexei képződnek.

Ez az alkalmazás különösen vízben csak kis mértékben oldódó gyomirtószerekre, például alachlorra, acetochlorra, metolachlorra és 2-klór-N-[1-metil-2-metoxi]-N-(2,4-dimetil-pien-3-il)-acetamidra is vonatkozik.

Az agrokémiai vegyszer szuszpendálására alkalmas folyadékok inersék és azokat tipikusan úgy választjuk meg, hogy bennük az agrokémiai vegyszer csak kis mértékben oldódjék, míg az előpolimer vagy előpolimer-keverék azokkal elegyedő legyen. A folyadék tipikusan víz, de lehet iners, az előpolimerrel vagy előpolimer-keverékkel elegyedő szerves folyadék is.

A karbamid-, tiokarbamid- és melamin-formaldehid gyanta előpolimerek és polimerek, valamint előállításuk a szakmában ismert, és azokat például Rober W. Lenz: "The Organic Chemistry Synthetic High Polymers", Interscience Publishers kiad., (1967), 142-151; Kirk-Othmer:

"Encyclopedia of Chemical Technology", 3. kiad. 440-469. old, írja le, Sokféle ilyen gyanta és előpolimer kereskedelemben is kapható.

A találmány szerinti eljárás gyakorlatában különösen előnyösek az olyan karbamid- vagy melamin-formaldehid gyanták és előpolimerek vagy keverékeik, amelyek azzal a folyadékkal, amelyben az agrokémiai vegyszer szuszpendálva van, elegyednek. A melamin-formaldehid gyanták és előpolimerek különösen előnyösek, adott esetben karbamid-formaldehid előpolimerekkel képezett keverék alakjában. Ott, ahol melamin-formaldehid (MF) előpolimer és karbamid-formaldehid (UF) előpolimer keveréket használunk, az MF : UF tömegarány 1 : 4 és 4 : 1 között van.

A mikrokapszulákba zárt anyag mennyiségének optimalizálása céljából kívánatos lehet, hogy az agrokémiai vegyszer a folyadékban kevésbé oldódó alakban, például előnyösen 2 tömeg%-nál, még előnyösebben 1 tömeg%-nál kisebb mértékben oldódó alakban legyen jelen. Bázisokkal sóképzésre alkalmas agrokémiai vegyszerek esetében például nehezebb fémek, mint alumínium vagy vas kristályos sói előnyösek.

A mikrokapszulázásra rendelkezésre álló kristályos anyag mennyiségének további növelésére, és különösen abban az esetben, ha mikrokapszulázás előtt az anyag kívánt szemcseméretre történő nedves őrlésére van szükség,

előnyös az anyag szuszpendálására használt folyadék-
(előnyösen víz) mennyiségének csökkentése, úgy hogy zagy
képződjék.

A kapszulázandó anyag megkívánt szemcsemérete
változik az anyag minőségétől, kívánt felhasználásától,
és az alkalmazott előpolimertől függően. A szabály az,
hogy kielégítő eredményeket kapunk 1 - 20 μ , előnyösen
1 - 5, még előnyösebben 2 - 3, különösen előnyösen kb.
2 μ kristály-szemcsemérettel.

A kész mikrokapszulák megkívánt szemcsemérete
és hatóanyag-tartalma a kívánt alkalmazástól is függ.
Gabonafélékre történő felhasználásnál kielégítő eredmé-
nyeket kapunk 1 és 120 μ közötti, különösen 10 és 50 μ
közötti, 10 és 25 μ közötti szemcseméretű, 10-60 %, külö-
nösen 25-35 % hatóanyag-tartalmu mikrokapszulákkal. Jelen-
tősen kisebb hatóanyag-tartalom használható például ház-
táji kertek esetében vagy akkor, ha nagy a hatóanyag akti-
vitása kis koncentrációban.

A kívánt szemcseméret a kész, agglomerált mik-
rokapszulázott termék őrlésével vagy előnyösen az előpoli-
merek többlépéses adagolással/térhálósítással végzett
szabályozott térhálósításával érhető el.

A találmány szerinti eljárás kivitelezésénél
úgy járunk el, hogy a kapszulázandó anyagot egy folyadék-
ban, előnyösen vízben szuszpendáljuk vagy iszapoljuk fel.

A gyorsan kilugozódó agrokémiai vegyszereknek az a tulajdonsága, hogy aránylag nagy a vizoldékonyságuk. Így a találmány szerinti eljárás gyakorlata során kívánatos, hogy az agrokémiai vegyszer csökkentett oldékonyságu alakban legyen, így mikrokapszulázásra optimális mennyiségű anyag álljon rendelkezésre. Jobban oldható sóformák is használhatók, de ebben az esetben szigorubban kell ellenőrizni az oldószer mennyiséget vagy az ismételt alkalmazást.

Az előpolimer időelőtti térhálósodásának elkerülésére szükséges lehet, hogy a kapszulázandó szuszpenzió a polimerizáció iniciálásakor ne legyen túl erősen savas, például arra, hogy pH-ja 4-nél, különösen 5-nél nagyobb legyen. Ez a szuszpenzió valamely bázissal történő lugosításával érhető el, bár ez kevésbé kívánatos, mert ez a kristályok oldhatóságát növelheti. A kívánt pH-t előnyösen úgy érjük el, hogy az agrokémiai vegyszert olyan kristályos formában, például alumínium- vagy vassó formájában használjuk, amely a kívánt oldószerben szuszpendálva a kívánt pH-t szolgáltatja.

A szuszpenzió adott esetben további adalékanyagokat, mint diszpergálószeret, felületaktív anyagokat, habzásgátlószeret, stb., például naftalin-szulfonát vagy acetilén-diol alapú anyagokat tartalmazhat.

A kristályos agrokémiai vegyszer kívánt szemcse-

méretre végzett előőrlésénél kívánatos, hogy a szuszpenzió nedves őrlésre, például kavicsmalomban történő őrlésre alkalmas iszap alakjában legyen.

Az UF/TUF/MF gyantákat vagy ezek keverékét előnyösen előpolimerek alakjában alkalmazzuk. Ennek az az előnye, hogy lehetővé teszi nem kívánatos, polimerizálatlan karbamid, melamin és formaldehid nyomok kiküszöbölését a mikrokapszulázási eljárás előtt.

Az előpolimert vagy előpolimer-keveréket előnyösen ugyanabban a folyadékban adagoljuk be, mint amivel az iszapot képeztük, ez utóbbi általában víz. Az előpolimernek vagy előpolimer-keveréknek elegyedni kell a folyadékkal vagy abban oldódnia kell úgy, hogy az körülvegye a szuszpendált hatóanyagot, amikor a polimerizációt megindítjuk. A kívánt mennyiségű előpolimer egy adagban vagy több, kisebb adagban adagolható. Minden beadagolás után térhálósítani kell. Az utóbbi eljárási mód előnyös, mert megkönnyíti a kész mikrokapszulák szemcseméretének gondos ellenőrzését.

Alternatív módon az előpolimer ismert módszerekkel (például a fentebb említett módszerekkel) in situ is képezhető, és a hatóanyag ezután adható hozzá.

Az előpolimer aránya a hatóanyaghoz az agro-kémiai vegyszer és az előpolimer minősége, valamint a késztermék kívánt tulajdonságai szerint változó. Bizonyos

késztermék alkalmazási területeken megfelelő eredményeket kapunk, például 1,5 - 6-szoros, előnyösen 2 - 5-szörös, különösen 2 - 4-szeres előpolimer-felesleggel. Más késztermék alkalmazási területeken megfelelő eredményeket kapunk ekvivalens mennyiségű vagy feleslegben alkalmazott hatóanyag aránnyal, például 1 : 1 - 1 : 2 előpolimer:hatóanyag aránnyal. Így a késztermék előállításánál az előpolimer: hatóanyag arány 6 : 1 és 1 : 2 között változik. Némely alkalmazási célra a késztermék különböző előpolimer:hatóanyag tömegarányú mikrokapszulák keverékéből állhat.

Abban az esetben, ha agrokémiai vegyszerként dicamba-t használunk, azt előnyösen vas- vagy alumínium-só alakjában alkalmazzuk. Az előnyös előpolimerek a melamin-formaldehid és karbamid-formaldehid, és ezeket előnyösen 4 : 1 - 1 : 2, még előnyösebben 2 : 1 - 1 : 1 előpolimer:dicamba só arányban használjuk.

Az előpolimer vagy előpolimer keverék térhálósítása a szokásos módon, például melegítéssel vagy savas katalizissal vagy mindkettővel történhet. A térhálósítást előnyösen a pH-nak valamely savval, előnyösen gyenge savval, mint citromsavval vagy fumársavval 6 alá, például 3-6-ra csökkentésével végezzük az adott előpolimer-től és reakciókörülményektől függően és kb. 35 - 50°C-on 2-10 órás melegítéssel, adott esetben további, kb. 24

órák szobahőmérsékleten végzett keveréssel. A pH a polimerizáció iniciálásakor előnyösen mintegy 5 és az ezután kb. 3-ra csökkenthető.

A mikrokapszulázás végezhető egy lépésben vagy több, például 2, 3, 4 vagy több lépésben az agrokémiai vegyszer kivánt elengedési sebességétől és/vagy a szemcsemérettől függően. Minden egyes egymásutáni lépcsőben megismételjük a fenti lépéseket vagyis a reakcióelegyhez bizonyos mennyiségű előpolimert adunk és melegítéssel vagy savas katalizissal vagy mindkettővel térhálósítunk.

A mikrokapszulák a reakcióelegyből a szokásos módon, például szűréssel és/vagy szárítással különíthetők el.

Az alkalmazás megkönnyítésére a találmány szerinti mikrokapszulák a szokásos módon, például porozó szerekké, granulátumokká, oldatokká, emulziókká, nedvesíthető porokká, szuszpenziókká és hasonlókká recepturálhatók szokásos hordozóanyagokkal és adott esetben egyéb segédanyagokkal. A túl korai agrokémiai vegyszer elengedés megakadályozása érdekében a szilárd készítmények az előnyösek. Az ilyen recepturált mikrokapszulák a szokásos módon, például keveréssel, porlasztó szárítással és hasonlókkal készíthetők.

A jelen találmány szerinti mikrokapszulák alkalmazása szokásos gyomkezelési vagy kártevőkezelési

módszerrel történik megfelelő mennyiségű hatóanyag felhasználása mellett,

Kereskedelemben forgalmazott termékeknél a hatásos mennyiséget az agrokémiai vegyszer-tartalomra és a mikrokapszulák eleresztési profiljára alapozzuk úgy, hogy az az ismert hatásos alkalmazási sebességnek feleljen meg, ami például dicamba esetében 0,05 - 2 font/acre (körülbelül 0,055 - 2,2 kg/ha), különösen 0,1 - 1 font/acre (körülbelül 0,11 - 1,1 kg/ha). A jelen találmány szerinti mikrokapszulák optimális felhasználását a szakember szokásos vizsgálati módszerekkel, mint üvegház- és kisléptékű teszteléssel könnyen meg tudja állapítani.

Gyomnövények sarjadás előtti szabályozásánál például 30 45 napos felezési idő (az az idő, amely ahhoz szükséges, hogy a mikrokapszulából az agrokémiai vegyszer 50 %-a eltávozzon) kívánatos.

Alkalmas recepturált készítmények 0,01 - 99 tömeg% hatóanyagot, 0 - 20 % felületaktív anyagot és 1 - 99,99 % szilárd vagy folyékony hígítószer(ek)e)t tartalmaznak. Néha nagyobb felületaktív anyag : hatóanyag arányok kívánatosak, amit a készítménybe végzett bedolgozással vagy tartályban történő keveréssel (tank-mix) érünk el. Egy készítmény alkalmazott formái általában 0,01 és 25 tömeg-ekvivalens közötti mennyiségű hatóanyagot tartalmaznak. A kívánt felhasználástól, a mikrokapszulák fizikai



tulajdonságaitól és az alkalmazási módtól függően ennél kisebb és nagyobb hatóanyag-tartalmak lehetnek természetesen jelen. Egy készítmény koncentrált, felhasználás előtt higitandó formája általában 2 és 90 ekvivalens tömeg%, előnyösen 5 és 81 ekvivalens tömeg% közötti mennyiségű hatóanyagot tartalmaz.

A mikrokapszulák ciklodextrinnel kombinálhatók a kártevők vagy fellépési helye kezelésére szolgáló ciklodextrin inkluziós komplex előállítására.

Mezőgazdaságilag elfogadható adalékanyagok használhatók a készítményben a hatásfok javítására, például a habzás, összetapadás és korrózió csökkentésére.

"Felületaktív anyag" alatt itt olyan mezőgazdaságilag elfogadható anyagot értünk, amely emulgeálhatóságot, teríthetőséget, nedvesítést, diszpergálhatóságot és egyéb, felület módosító tulajdonságokat biztosít. Ilyen felületaktív anyagok például a lignin-nátriumsulfát és a lauril-sulfát.

"Higitószer" alatt itt olyan mezőgazdaságilag elfogadható folyadékot vagy szilárd anyagot értünk, melyet a koncentrált anyag használható vagy kívánatos koncentrációra történő higitására használunk. Porozószeresek vagy granulátumok esetében ez lehet például talkum, kaolin vagy diatomaföld, folyékony koncentrátumoknál pedig valamely szénhidrogén, mint xilol vagy valamely alkohol, mint izopropanol és folyadék-formáknál víz vagy dieselolaj.

A mikrokapszulázott készítmények adott esetben további hatóanyag-komponenst, mint gyomirtószert, rovarirtószert, atkairtószert, gombaölőszert és hasonlót tartalmazhatnak. Így például előnyös lehet olyan, a találmány szerinti mikrokapszulák recepturálása, amelyek ugyanazt vagy más hatóanyag-komponenst nem kapszulázott formában tartalmaznak, hogy még azelőtt szabályozást érjünk el, mielőtt a mikrokapszulákból a hatóanyag szabályozott kibocsátása megkezdődik. Az ilyen nem kapszulázott anyag például porlasztó szárítással vihető fel bevonatként a mikrokapszulákra. Alternatív módon megfelelő lehet a nem kapszulázott anyag kapszulázott anyaggal történő premixelése vagy tartálykeverése (tank-mix).

A nem kapszulázott és kapszulázott anyag kombinációjában olyan mennyiségben recepturálандók és olyan mennyiségben alkalmazandók, hogy kezdeti gyomszabályozást biztosítsanak anélkül, hogy terméskárt okoznának. Dicamba esetében kielégítő eredmények érhetők el, ha a nem kapszulázott formát 0,125-0,25 font/acre (kb. 0,138 - 0,28 kg/ha) mennyiségben, a kapszulázott formát pedig kb. 1,0 font hatóanyag/acre (kb. 1,1 kg/ha) mennyiségben alkalmazzuk. Így nem kapszulázott és kapszulázott agrokémiai készítményt tartalmazó termékeknel a nem kapszulázott :
: kapszulázott hatóanyag alkalmas tömegaránya 1 : 8 - 1 : 4.

További alternatívaként egy adott receptura különböző előpolimer : hatóanyag tömegarányu mikrokapszulák keverékéből is állhat,

A fenti kombinációk 1 - 75 nap időtartamu, hatásos, folyamatos ellenőrzést tehetnek lehetővé.

A következő példák a találmányt szemléltetik. A hőfokok °C-ban értendők.

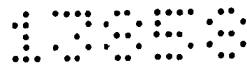
1. példa

a) Dicamba aluminiumsó előállítása

Technikai dicamba, aminopropil-morfolin és desztillált víz összekeverésével készített 100 g dicamba aminopropil-morfolin-sót 150 ml ionmentes vízben 44 ml vízben oldott 21,8 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ -val keverünk 80°C-on 2 óráig, 40°C-ra hűtjük és szűrjük.

b) Mikrokapszulák előállítása

Az 1a) példa szerinti nedves szűrőpogácsát (dicamba Al-tartalom kb. 40 g) 50 ml ionmentes vízzel és 2,0 g Morwet D425-tel (naftalin-formaldehid-nátrium kondenzátum, Petrochemicals Company, Inc.) iszapolunk fel, majd a zagyot 9 órán át kavicsmalomban őröljük. További 20 ml ionmentes vizet és 0,5 g Morwet D425-öt adunk hozzá és az őrlést további 2 órán át folytatjuk. 3,7 μ végső, átlagos szemcseméretet kapunk. Ezt az iszapot ionmentes vízzel 188 g-ra hígítjuk. Ehhez az iszaphoz keverés közben



172 g hígított karbamid-formaldehid előpolimert adunk, amelyet úgy állítunk elő, hogy 24 g karbamidot és 48 g formaldehidet 1 órán át 70°C-on keverünk és az elegyet 100 ml ionmentes vízzel hígítjuk, hozzáadunk továbbá 40 g CYMEL[®] 385 gyantát (American Cyanamid Company) és 2 g citromsavat, minek hatására az iszap pH-ja 6,0-ról 5,1-re csökken. A hőmérsékletet lassan 50°C-ra emeljük vízfürdőn, 2 1/2 órás keverés után a pH 4,1. További 4 órás keverés után további 1 g citromsavat adunk hozzá, ami a pH-t 3,2-re csökkenti. További 1 1/2 óra keverés után az elegyet 40°C-ra hűtjük, szűrjük és megszáritjuk 54°C-on, 77 g 15,7 átlagos szemese méretű anyagot kapunk.

1.1 példa

a) Dicamba vas só előállítása

93,0 g technikai dicamba-t 250 ml, 52 g 45 %-os KOH-ot tartalmazó vízben oldunk. A pH-t további KOH vagy dicamba adagolással 7,0-ra állítjuk be. Miközben a fenti oldatot keverésben tartjuk egy második oldatot készítünk el úgy, hogy 71,0 g vízben $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t oldunk és ezt az oldatot 1 1/2 óra alatt cseppenként az előző oldathoz adjuk. A beadagolás után a kapott zagyot 60°C-on 2 órán át keverjük. Lehűlés után a sőt leszűrjük, mossuk és 54°C-on száritjuk.

b) A mikrokapszulák előállítása

25 g a) alattiak szerint nyert sőt (000)-ás

Norton kavicsmalomba töltünk 4,0 g Morwet D425-tel, 2 csepp Surfynol[®] TG-E-vel (etiléndiol felületaktív szer, Air Products and Chemicals Inc.) és vízzel 100 g-ra töltjük fel. Ezt a zagyot 10 órán át őröljük, ezzel az átlagos szemcseméretet 2,2 μ -ra csökkentjük.

A fenti őrölt sót 800 ml-es főzőpohárba töltjük és keverés közben 16,6 g CYMEL[®] 385-öt és 2 csepp FOAMASTER[®] FLM-t (30 %-os szilikonemulzizó habzágátló, Henkel Corp.) adunk hozzá, majd annyi citromsavat, hogy a pH 5,6 legyen. Az elegyet vízfürdővel 50°C-on melegítjük 30 percig, és 25°C-ra hűtjük. A melegítés alatt 4,4 %-os vizes Morwet D425 oldatot adunk hozzá hígítás és a megfelelő keverhetőség fenntartása céljából. Ezt a műveletet kétszer, egyenként 16,6 g CYMEL[®] 385 hozzáadásával megismételjük. Az utolsó Morwet oldat hozzáadása után az összterfogatot megkétszerezzük. A kapszula-zagyot összesen 24 óráig keverjük, szűrjük, mossuk és 54°C-on szárítjuk. 18,8 % hatóanyagot tartalmazó 21 μ átlagos szemcseméretű kapszulákat kapunk.

2. példa

a) Dicamba aluminiúmsó előállítása

110,5 g technikai dicamba savat adunk keverés közben 62,35 g 45 %-os vizes KOH-oldathoz és 95,65 g ionmentes vízhez. Ezután 125 g ionmentes vízben oldott 60,35 g

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -t adunk hozzá keverés közben 5^{perc} alatt, majd ezt követően további 10 g ionmentes vizet. Ezután további 31,16 g 45 %-os vizes KOH-oldatot és 10,33 g ionmentes vizet adunk hozzá és a kapott elegyet visszafolyatós hűtő használata mellett 2 órán át keverés közben 80°C -on tartjuk. A nyert elegyet leszűrjük.

b) A mikrokapszulák előállítás

A 2a) példa szerinti nedves szűrőpogácsa iszapját (dicamba-Al tartalom kb. 30 g) 115 g ionmentes vízzel, 4 g Morwet D425-tel és 3 csepp SURFYNOL[®] TG-E-vel $1,8 \mu$ átlagos szemcseméretűre őrlünk kavicsmalomban. Ehhez a zagyhoz 20 g CYMEL 385-öt adunk 40 g ionmentes vízben és 1 g citromsavat pH=5 eléréséig, majd a hőmérsékletét (vízfürdővel) 2 órán át kb. 40°C -on tartjuk. 25°C -ra történő lehűtés után további 20 g CYMEL 385-öt adunk hozzá 50 g ionmentes vízben és a hőmérsékletet 1 órára ismét kb. 40°C -ra emeljük. Ezt az eljárást egy további, 44 g ionmentes vízben oldott 20 g CYMEL 385-tel megismételjük. A végző lehűtés után az elegyet leszűrjük és a mikrokapszulákat 54°C -on szárítjuk. $18,9 \mu$ átlagos szemcseméretet kapunk.

3. példa

A 2. példában leírtakkal analóg módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy a mikrokapszulázási fázis-

ban 50°C-on és nem 40°C-on melegítjük a zagyot. 20,3 μ átlagos szemcseméretű mikrokapszulákat kapunk.

4. példa

A mikrokapszulák hatóanyag-tartalmát úgy határozzuk meg, hogy a kapszulákat koncentrált HCl-lal melegítjük, a kapott oldatot hígítjuk és külső sztenderd alkalmazásával nagynyomású folyadékkromatográfiával meganalizáljuk.

Az 1, 1,1, 2, és 3. példák szerinti kapszulák hatóanyag-tartalma rendre 33, 18,8, 33 és 31 %.

5. példa

Nedvesíthető por recepturája

Nedvesíthető por előállítása céljából a következő komponenseket kombináljuk:

- | | |
|---|--------|
| a) 2b. példa szerinti mikrokapszula: | 94 % |
| b) Aerosol OTB (szulfoborostyánkősav-
-Na-dioktilészter, American Cyanamid): | 3 % és |
| c) Morwet D425: | 3 % |

Az iners anyagokat a mikrokapszulákkal történő összekeverés előtt megőröljük, hogy elkerüljük a kapszulák összetöredezését.

5.1 példa

Permetezhető készítmény

Az 1., 1,1, 2. vagy 3. példák szerint előállí-

tott mikrokapszulákból 75 tömegrészt vízben feliszapolunk, 25 rész Morwet D 425-öt adunk hozzá és a nyert elegyet porlasztással szárítjuk.

6. példa

Termőföldi vizsgálat

Abutilon theophrasti, Amaranthus spinosus és Ipomoea purpurea magokat vetettünk és takartunk be kb. 2 hüvelyk (5,1 cm) mélyben, majd kukoricamagot ültettünk el. Az 1, 2, és 3. mikrokapszulákat (mint nedvesíthető porokat) és BANVEL[®] (dicamba-dietil-aminsó, Sandoz Corp. Protection Corporation)-t permeteztünk a talajfelületre vizes tartálykeverék formájában, kb. 1 font/acre (kb. 1,1 kg/ha dicamba-sav ekvivalens) mennyiségben 3-szori alkalommal. Az első permetezés után közvetlenül 1 hüvelyknyi (2,54 cm) vizet, 2 nappal később 1,25 hüvelyk (3,2 cm) vizet alkalmaztunk. A kezelés után 2 héttel értékeltük ki a gyomnövekedés szabályozást és kukorica-károsodást. A kiértékelés után további 3 hüvelyk (7,6 cm) vizet alkalmaztunk 2 nap leforgása alatt. Parcellákat 0,5 font hatóanyag/acre (kb. 0,55 kg/ha) mennyiségű Gramoxone Super-rel (paraquat, ICI Americas Inc.) kezeltünk és 5 nappal később Abutilon theophrasti-t és Amaranthus spinosus-t ültettünk újra és további 2,5 hüvelyk (6,4 cm) vizet alkalmaztunk. A gyomnövekedés-szabályozást az újraültetés után 42 nappal értékeltük ki.

Az 1., 2. és 3.példák szerinti recepturák 2 hét után nem mutattak szabályozóhatást, míg 65 nap múlva a gyomirtó hatás BANVEL-lel összehasonlítva a következő volt:

Példa	% gyomirtás	
	Abutilin theophrasti	Amaranthus spinosus
1.	81	84
2.	85	84
3.	96	98
BANVEL	0	0

Ez azt bizonyítja, hogy a találmány szerinti mikrokapszulák a szokásos formában használt ugyanazon hatóanyaghoz hasonlítva, kitűnően megtartják a gyomirtó hatást a gyom-célzónában.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás gyorsan kilugozódó agrokémiai készítmények mikrokapszulázására, azzal j e l l e m e z v e, hogy

a) az agrokémiai vegyszer folyadékban készített szuszpenziójához a folyadékkal elegyedő karbamid-, tiokarbamid- vagy melamin-formaldehid előpolimert adunk vagy ezek keverékét adjuk és

b) nevezett előpolimert az agrokémiai vegyszert magába záró térhálós polimerré térhálósítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy kristályos formájú agrokémiai vegyszert használunk.

3. Az 1. és 2. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kapszulázandó agrokémiai vegyszer kevésbé oldódó alakban 4-nél nagyobb pH-n szuszpendáljuk.

4. Az 1-3. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy előpolimerként melamin-formaldehid előpolimert vagy melamin-formaldehid és karbamid-formaldehid előpolimer keveréket használunk.

5. Az 1-4. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a mikrokapszulázást egymást követő lépésekben az a) és b) lépések ismétlésével végezzük.

6. Az 1-5. igénypontok szerinti eljárás, azzal

jellemezve, hogy 1-5 μ átlagos szemcseméretű agrokémiai vegyszert használunk.

7. Az 1-6. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 10-50 μ szemcseméretű mikrokapszulákat állítunk elő.

8. Az 1-7. igénypontok szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy agrokémiai vegyszerként alachlort, acetochlort, metolachlort vagy 2-klór-N-[1-metil-2-metoxi]-N-(2,4-dimetil-tien-3-il)-acetamidot vagy dicamba, MCPA vagy 2,4-D vas- vagy aluminiúmsót használunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy agrokémiai vegyszerként dicamba-t használunk.

10. Mikrokapszulák, azzal jellemezve, hogy térhálósított karbamid-, tiokarbamid- vagy melamin-formaldehid előpolimerbe vagy ezek keverékébe mikrokapszulázott, gyorsan kilugozódó agrokémiai vegyszert tartalmaznak.

11. A 10. igénypont szerinti mikrokapszulák, azzal jellemezve, hogy térhálósított melamin-formaldehid polimerbe vagy melamin-formaldehid, karbamid-formaldehid polimer-keverékbe mikrokapszulázott agrokémiai vegyszert tartalmaznak.

12. A 10. és 11. igénypontok szerinti mikrokapszulák, azzal jellemezve, hogy 1-5 μ átlagos szemcseméretű kristályos agrokémiai vegyszert tartalmaznak.

13. A 10-12. igénypontok szerinti mikrokapszulák, azzal jellemezve, hogy agrokémiai vegyszerként alachlort, acetochlort, metolachlort vagy 2-klór-N-[1-metil-2-metoxil]-N-(2,4-dimetil-pien-3-il)-acetamidot vagy dicamba, MCPA vagy 2,4-D vas- vagy aluminiumsót tartalmaznak,

14. A 10-13. igénypontok szerinti mikrokapszulák, azzal jellemezve, hogy agrokémiai vegyszerként dicamba-t tartalmaznak.

15. A 10-14. igénypontok szerinti mikrokapszulák, azzal jellemezve, hogy mezőgazdaságilag elfogadható hordozóanyagot tartalmaznak.

16. A 15. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy egy további, nem kapszulázott agrokémiai vegyszert is tartalmaz.

17. Eljárás nemkivánatos kártevők vagy növény-növekedés szabályozására, azzal jellemezve, hogy nevezett kártevők nemkivánatos/vagy növény-növekedés helyére a 10-16. igénypontok szerinti mikrokapszulák hatásos mennyiségét juttatjuk,

18. Agrokémiai vegyszer, azzal jellemezve, hogy a dicamba vagy MCPA vas(III) sója vagy az MCPA aluminiumsója,

A meghatalmazott

S.B.C. & K.
BUDAPESTI NEMZETŐZI ÜGYVÉDI
ÉS SZABADALMI IRODA
1061 BUDAPEST, DALKÖZTÉR U. 10.
TELEFON: 149-3733

Magyar Népköztársaság
Radványi Zoltán