(19) DANMARK

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **165209 B**

(21) Patentansøgning nr.: 0953/84

(22) Indleveringsdag: 23 feb 1984

(41) Alm. tilgængelig: 04 sep 1984

(44) Fremlagt: 26 okt 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 mar 1983 US 471595 03 mar 1983 US 471596

(51) Int.Cl.5 A 01 N 25/04
A 01 N 25/10
A 61 K 9/10
A 61 K 9/18
A 61 K 47/38

(71) Ansøger: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Daniel Allison *Alderman; US, Maurice Laverne *Zweigle; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Vandige dispersioner til forsinket frigørelse af en organisk forbindelse samt anvendelse af dispersionerne til fremstilling af et pulver, en film eller en anden genstand

(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag:

953-84

Midler, der er i stand til på forsinket måde at frigøre aktive organiske midler eller stoffer og omfatter en vandig dispersion af en vanduopløselig cellulosether, hvilke cellulosetherpartikler har det aktive middel eller stof reversibelt diffunderet ind deri. Dispersionerne kan anvendes som dispersioner, afvandede til dannelse af et pulver eller sammensmeltet til dannelse af film eller andre genstande, der alle er i stand til på forsinket måde at frigøre det aktive middel eller stof.

DK 165209 B

Den foreliggende opfindelse angår vandige dispersioner til forsinket frigørelse af organiske forbindelser samt anvendelse af dispersionerne til fremstilling af et pulver, en film eller en anden genstand indeholdende nævnte organiske forbindelser.

Anvendeligheden af mange organiske forbindelser, såsom insekticider, herbicider, antimikrobielle midler, gødningsstoffer, mediciner, duftstoffer, aromastoffer og lignende, ville blive forøget i høj grad, hvis et billigt, effektivt system til kontinuerlig frigørelse af sådanne forbindelser stod til rådighed. Mange organiske forbindelser er flygtige eller ustabile i de omgivelser, hvori de anvendes. Når store doser af sådanne forbindelser anvendes, fordamper eller dekomponerer meget af forbindelsen, før den udøver sin ønskede funktion. F.eks. udviser flygtige duftstoffer ofte en kraftig aroma i et relativt kort tidsrum, men derefter udviser de ringe eller ingen duft. En tilsvarende mængde af et sådant duftstof kunne anvendes mere effektivt, hvis små mængder deraf blev frigjort til atmosfæren i løbet af et længere tidsrum.

På tilsvarende måde bliver mange aromastoffer, især sådanne der anvendes i tyggelige materialer, såsom tyggegummier eller tobak til tygning, fordelagtigt frigjort i kontinuerlige små mængder.

Det ville følgelig være ønskeligt at administrere sådanne forbindelser i en form, der formindsker fordampnings- eller dekomponeringshastigheden deraf under opretholdelse af effektive mængder af forbindelsen i det dermed behandlede system. Andre organiske forbindelser er effektive i meget lave koncentrationer, og de anvendes mest effektivt, når sådanne lave effektive koncentrationer kontinuerligt frigøres i det system, som behandles. Anvendelsen af yderligere sådanne forbindelser ville endvidere blive forøget, hvis de kunne anvendes som et fast stof, såsom en film eller et pulver.

Der kendes forskellige processer, ved hvilke polymere materialer anvendes sammen med organiske forbindelser til dannelse

af systemer med forsinket frigørelse. USA patentskrifterne nr. 3.795.744 og nr. 3.857.964 omhandler således dannelse af et overtræk af et polymert materiale, såsom en celluloseether, omkring den organiske forbindelse, der skal frigøres derfra. Den organiske forbindelse frigøres ved hjælp af den fysiske nedbrydning af polymerovertrækket eller ved udludning af den organiske forbindelse gennem det polymere overtræk. Som følge af begrænsningerne i henseende til størrelse og fysisk form af sådanne overtrukne midler er anvendelsen deraf imidlertid meget begrænset. Endvidere skal overtrækningsoperationen styres omhyggeligt med henblik på opnåelse af et produkt med forudsigelige og ønskelige frigørelseskarakteristika.

Et andet konventionelt benyttet system med forsinket frigørelse omfatter dannelse af en fast matrix af et bindemiddelmateriale, såsom en celluloseether, i hvilken matrix der er dispergeret den organiske forbindelse, som skal frigøres. Selvom sådanne matrixsystemer i nogen udstrækning er anvendelige til fremstilling af farmaceutiske tabletter, udelukker størrelsen af sådanne matrixsystemer ofte brugen deraf til andre anvendelser. Endvidere er det aktive middel ofte uens fordelt i sådanne matrixsystemer, hvilket forårsager uensartet frigørelse af det aktive middel.

Et system til forsinket frigørelse af organiske forbindelser, som er let at fremstille, og som har en fysisk form, der er egnet til en række anvendelser, ville følgelig være særdeles ønskeligt.

Dispersionen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den omfatter et forligelighedsfremmende materiale og flere partikler af ethylcelluloseether, der er dispergeret i en vandig fase, at ethylcelluloseetherpartiklerne indeholder et aktivt middel, der på reversibel måde er diffunderet ind deri, og at det aktive middel er en organisk forbindelse eller et organisk materiale, som udviser en større affinitet til ethylcelluloseetheren end til den vandige fase.

Under passende betingelser diffunderer det aktive middel ud af celluloseetherpartiklerne, hvorved der fremkommer en kontinuerlig, forsinket frigørelse af det aktive middel. Dispersionerne ifølge opfindelsen kan anvendes enten i form af en dispersion eller kan afvandes under anvendelse af en hvilken som helst passende metode til dannelse af et pulverformet materiale med egenskaber til forsinket frigørelse. Endvidere kan dispersionerne ifølge opfindelsen afvandes til dannelse af film eller andre genstande, der langsomt frigør det aktive middel.

Celluloseetheren dispergeres som en mangfoldighed af findelte partikler i en kontinuert vandig fase. Vandige dispersioner af vanduopløselige celluloseethere, såsom ethylcellulose, og fremgangsmåder til fremstilling deraf er kendt og beskrevet, f.eks. i USA patentskrifterne nr. 2.345.879 og nr. 4.177.177 samt i EP offentliggørelsesskrift nr. 113.443. Der anvendes i det mindste en tilstrækkelig mængde vand til dannelse af en kontinuert vandig fase, og mere typisk anvendes en tilstrækkelig mængde vand til dannelse af en dispersion indeholdende 5-40 vægt% faste stoffer. Den vandige fase kan foruden vand indeholde en dermed blandbar eller vandopløselig organisk forbindelse eller polymer, der kan være til stede med henblik på sådanne formål som forøgelse eller formindskelse af den vandige fases viskositet, forøgelse af dens flygtighed, forøgelse af dens forligelighed med yderligere eventuelle komponenter i dispersionen og lignende. Anvendelsen af en sådan organisk forbindelse eller polymer er gavnlig, når blot de aktive midler deri har en større affinitet til celluloseetherpartiklerne end den vandige fase. Eksempler på en sådan organisk forbindelse eller polymer indbefatter fortykkelsesmidler, såsom polyvinylalkohol og vandopløselige celluloseethere, med vand blandbare organiske forbindelser, såsom acetone, ethanol og methanol, og lignende.

Celluloseetheren dispergeres i den vandige fase som en mangfoldighed af findelte partikler. Selvom et suspenderende middel ikke nødvendigvis anvendes, hvis celluloseetherpartikler-

ne er tilstrækkelig små, eller den vandige fases viskositet er tilstrækkelig høj, er fremstillingen af sådanne findelte celluloseetherpartikler vanskelighed, og en højviskos vandig fase er generelt ikke ønskelig. Følgelig anvendes et suspenderende middel generelt deri. Generelt er valget af suspenderende middel ikke særlig afgørende, når blot dispersionen stabiliseres dermed, dvs., at de dispergerede partikler ikke i væsentlig grad agglomererer eller bundfældes fra den vandige fase. Det suspenderende middel skal imidlertid vælges således, at det er i det væsentlige indifferent overfor det i dispersionen benyttede aktive middel. Visse suspenderende midler, såsom de der indeholder svage syregrupper, er f.eks. først og fremmest anvendelige ved høje pH-værdier. Sådanne suspenderende midler kan ikke anvendes, hvis det aktive middel er reaktivt eller ustabilt ved høje pH-værdier. Suspenderende midler, der er anvendelige ved lave pH-værdier, bliver på lignende måde ikke hensigtsmæssige at anvende, når det aktive middel nedbrydes eller reagerer ved sådanne lave pH-værdier. Eksempler på sådanne stabilisatorer indbefatter overfladeaktive midler, såsom alkylsulfonater og -sulfater, alkylbenzylsulfater og -sulfonater, sulfonerede kondensationsprodukter af phenoler eller alkylphenoler med ethylenoxid eller propylenoxid, kondensationsprodukter af langkædede alifatiske alkoholer med ethylenoxid samt polymere stabilisatorer, såsom polyvinylalkohol, polyethylenglycol, carboxymethylcellulose eller carboxymethylmethylcellulose og lignende.

Det suspenderende middel er, når det anvendes, generelt til stede i en mængde fra ca. 0,5 til ca. 35 vægt%, regnet i forhold til vægten af de dispergerede polymerpartikler.

Dispersionerne ifølge opfindelsen indeholder yderligere en mængde af et aktivt middel, der diffunderer reversibelt i celluloseetherpartiklerne. Som heri benyttet refererer udtrykket "aktivt middel" til en organisk forbindelse eller blanding af organiske forbindelser, der på styret måde skal frigøres af dispersionen. Det aktive middel er en organisk for-

bindelse eller sammensætning, der er i stand til at diffundere reversibelt i cellulosepartiklerne, og som har en større affinitet til celluloseetheren end til den vandige fase. Ved "diffunderer reversibelt i celluloseetherpartiklerne" menes, at det aktive middel er knyttet til celluloseetherpartiklerne på en sådan måde, at under passende betingelser kan det frigøres derfra i sin aktive form. Naturen af det aktive middels tilknytning til celluloseetherpartiklerne er ikke særlig afgørende, når blot den er reversibel, og den kan f.eks. være en absorption, en adsorption eller en opløsning af det aktive middel i celluloseetherpartiklerne.

Vanduopløselige celluloseethere er forligelige med en lang række organiske forbindelser. Enhver sådan organisk forbindelse eller blanding af sådanne forbindelser, der let diffunderer ind i og fastholdes af celluloseetherpartiklerne, kan her anvendes som det aktive middel. Endvidere kan andre organiske forbindelser eller blandinger deraf, der kun har begrænset forligelighed med celluloseetheren (dvs. sådanne, der ikke let diffunderer ind i celluloseetheren, eller som, når de er diffunderet ind deri, hurtigt diffunderer ud af celluloseetheren) anvendes her, hvis de benyttes sammen med et forligeliggørende materiale, der forøger forligeligheden mellem den organiske forbindelse og celluloseetheren. Nævnte forligelighedsfremmende middel er en organisk forbindelse eller polymer, der er meget forligelig eller forenelig med både celluloseetheren og det aktive middel, og som (a) gør det aktive middel i stand til at diffundere ind i celluloseetherpartiklerne, og/eller (b) gør det aktive middel i stand til at diffundere ud af celluloseetherpartiklerne med en ønskelig hastighed under brugsbetingelserne. F.eks. kan det være ønskeligt at anvende chlorpyrifos som det aktive middel heri, men dette er ikke tilstrækkeligt forligeligt med celluloseetheren til at diffundere ind i celluloseetherpartiklerne i anvendelige mængder. Den ringe mængde chlorpyrifos, der bliver diffunderet ind i celluloseetherpartiklerne, diffunderer hurtigt ud igen. Når imidlertid et sådant materiale

som dibutylphthalat anvendes som forligelighedsfremmende materiale, kan signifikante mængder chlorpyrifos blive diffunderet ind i celluloseetherpartiklerne, og frigørelseshastigheden for den diffunderede eller fordelte chlorpyrifos formindskes signifikant.

Eksempler på forligelighedsfremmende materialer beskrives i det følgende. Det pågældende valg af benyttet forligelighedsfremmende materiale vil selvsagt afhænge af det pågældende benyttede aktive middel. Generelt vil forligeligheden mellem det aktive middel og den forligelighedsfremmende forbindelse ligge inden for fagmandens viden. Alternativt kan forligeligheden ofte konstateres ved hjælp af rutineforsøg, såsom ved simpelthen at blande det aktive middel og det forligelighedsfremmende materiale med henblik på at se, om de danner en homogen blanding. På lignende måde kan optimale mængder af benyttet forligelighedsfremmende materialer fastslås ved hjælp af simple forsøg. Generelt benyttes imidlertid nævnte forligelighedsfremmende middel fordelagtigt i en mængde i intervallet fra ca. 0,5 til ca. 50 vægt%, fortrinsvis fra ca. 5 til ca. 30 vægt%, regnet i forhold til vægten af celluloseetheren.

Materialer, der egner sig til anvendelse som forligelighedsfremmende materiale, indbefatter phosphatestere, såsom tri-(2-ethylhexyl)phosphat, tricresylphosphat og triphenylphosphat, phthalatestere, såsom benzylmethylphthalat, cyklohexylbutylphthalat, dibutylphthalat, dimethylphthalat, diphenylphthalat, diethoxyethylphthalat og lignende, fedtsyrer, salte og estere deraf, fedtalkoholer, vegetabilske olier, såsom ricinusolie og majsolie, glycolestere af carboxylsyrer, mineralolier og lignende. Overfladeaktive midler, såsom ifølge USA patentskrift nr. 4.256.505, hvis indhold medtages heri ved henvisningen dertil, er også egnede som forligelighedsfremmende materialer. Mange af de kendte blødgørere for vanduopløselige celluloseethere er også anvendelige som forligelighedsfremmende materiale.

Det aktive middel kan f.eks. være et herbicid, insekticid, nematocid, fungicid, antimikrobielt middel eller et andet biocid, et medikament, et vitamin, et farvende stof, et præserverende duftstof, et aromastof eller en hvilken som helst anden organisk forbindelse eller blanding af organiske forbindelser, der fordelagtigt på styret måde frigøres til det system, der skal behandles dermed. Når blot det aktive middel kan diffundere reversibelt i celluloseetherpartiklerne under anvendelse af et forligelighedsfremmende middel, er dets opbygning ikke særlig afgørende. Egnede aktive midler går fra forholdsvis simple molekyler, såsom carbontetrachlorid, til komplekse molekyler, såsom vitaminer.

Eksempler på herbicider indbefatter eksempelvis alkanolaminsalte af dinitro-o-sec.-butylphenol, propylenglycolbutylethere af 2-(2,4,5-trichlorphenoxy)propionsyre, chloreret phenoxyeddikesyre og salte og estere deraf, salte af 4-amino-3,5,6-dichlorpicalinsyre samt mange andre kommercielt til rådighed stående herbicider.

Egnede insekticider indbefatter f.eks. chlorpyrifos-(O,O-dialkyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)phosphorthioat), fenchlorphos-(O,O-dialkyl-O-(2,4,5-trichlorphenyl)phosphorthioat) og lignende.

Egnede fungicider indbefatter 1,3-dichlorpropen, trichlornitromethan (chlorpicrin), blandinger deraf og lignende.

Medikamenter og vitaminer kan også anvendes som det aktive middel heri. Særlig anvendelige er de medikamenter og vitaminer, der vides at være noget ustabile i fordøjelsessystemet, og de der mere effektivt administreres i konstante små doser i stedet for store med mellemrum benyttede doser. Af særlig interesse her er nitroglycerol og de forskellige medikamenter, der almindeligvis anvendes i halspastiller.

Eksempelvise præserveringsmidler indbefatter phenylphenolerne, chlorerede phenylphenoler, chlorerede phenoler, cyklopentyl-

phenoler, hexamethylentetramin-1,3-dichlorpropansalt samt andre.

Organiske aromastoffer, der kan anvendes heri, indbefatter de såkaldte essentielle olier, såsom allehånde, mandel, anis, basilikum, laurbær, kardemomme, kassia, kanel, kirsebær, kryddernellike, ingefær, citron, lime, muskat, appelsin, maranta, peber, pebermynte, salvie, grøn mynte, timian og vintergrøntolier, planteekstrakter, såsom vanille, lakrids, kaffe, te, kokosnød, kirsebærbark, elmbark og lignende ekstrakter, samt kunstige aromastoffer, såsom anethol, benzylacetat, kanelaldehyd, methylanthranilat, methylsalicylat, citral, menthol, allylcaproat, ethylmethylphenylglycidat, vanillin, ethylbutyrat, diacetat, eugenol, isoamylacetat og lignende. Yderligere aromastoffer, naturlige og kunstige, er beskrevet af Rogers og Fischelti på siderne 463-464 i "Flavorings and Spices", Encyclopedia of Chemical Technology, 3. udgave, bind 10, udgivet af John Wiley & Sons (1980).

Det vil forstås, at de ovennævnte aromastoffer generelt anvendes i opløsninger i et organisk opløsningsmiddel, som typisk er ethanol eller et ethanol-vand-co-opløsningsmiddel. Til opfindelsens formål kan flydende aromastoffer anvendes enten rene eller som opløsninger, suspensioner eller emulsioner i ethvert passende opløsnings-, emulsions- eller suspensionsmedium. Den pågældende form for aromastof er ikke særlig afgørende, når blot aromastoffet er i stand til at blive reversibelt diffunderet ind i celluloseetherpartiklerne og har større affinitet til celluloseetherpartikler end til den vandige fase. Aromastoffet anvendes fortrinsvis som en opløsning i alkohol eller som et alkohol/vand-co-opløsningsmiddelsystem.

Egnede duftstoffer til anvendelse ifølge opfindelsen indbefatter ethvert af de kommercielle parfume- og duftstofpræparater. Alternativt kan de såkaldte essentielle olier og lignende, der almindeligvis anvendes i parfumer, benyttes i disper-

sionerne ifølge opfindelsen. Egnede essentielle olier indbefatter amyris (balsam), laurbær, birk, bøg, rosentræ, kamfer, cananga, eucalyptus, geranium, jasmin, labdanum, lavandin, lavendel, citron, lime, mynte, neroli, origanum, violrod, patchouli, fyr, rose, rosmarin, sandeltræ, ilang-ilang og lignende. Yderligere duftstoffer indbefatter krydderneliike, bladolie, neroli-vand, tuberoseekstrakt, blomsteraldehydparfumer, benzoin, castoreum, civet, Maté mimosa, myrra, fyrrelav, violet leaves absolut og lignende. Kunstige duftstoffer indbefatter de såkaldte aromakemikalier, såsom acetylerede cedertræsterpener, amylkanelaldehyd, amylsalicylat, benzylacetat, benzylsalicylat, citronellol, cuomarin, Galaxolid, hexylkanelaldehyd, isobornylacetat, tinalool, Lyral, muskusambrette, phenethylalkohol, tetrahydromuguol og lignende.

De ovennævnte duftstoffer kan anvendes rene i dispersionerne ifølge opfindelsen, hvis de er væsker, eller mere foretrukket som opløsninger i organiske opløsningsmidler, dvs. som harpiksholdige materialer, sammensmeltede materialer, rene materialer eller tinkturer, eller som tilstedeværende i kommercielle duftpræparater. Den pågældende benyttede form er ikke særlig afgørende, når blot duftstoffet er i stand til at blive reversibelt diffunderet ind i celluloseetherpartiklerne og udviser en større affinitet til celluloseetherpartiklerne end til den vandige fase.

Enhver mængde aktivt middel kan benyttes i dispersionerne ifølge opfindelsen, når blot det aktive middel er fordelt i celluloseetherpartiklerne, og en stabil dispersion opretholdes. Det vil forstås, at den maksimale mængde aktivt middel, der er egnet at anvende, i nogen grad vil afhænge af det pågældende benyttede aktive middel, celluloseetheren og de forligelighedsfremmende materialer. Endvidere vil mængden af aktivt middel i nogen grad afhænge af mængden af aktivt middel, som ønskes frigjort, og af frigørelseshastigheden deraf fra celluloseetherpartiklerne. Mængden af aktivt middel kan således generelt ligge i interval-

let fra ca. 0,1 til ca. 200%, fortrinsvis fra 5 til 100% og mere foretrukket fra 20 til 50%, regnet i forhold til vægten af celluloseetheren.

Foruden de ovennævnte komponenter kan en dispersion ifølge opfindelsen eventuelt indeholde andre bestanddele, som almindeligvis anvendes i polymere dispersioner, inklusive f.eks. aromastoffer, præserveringsmidler, pigmenter, fyldstoffer og lignende. Til visse anvendelser, såsom når dispersionerne ifølge opfindelsen skal formes til film eller støbte genstande, kan det være ønskeligt at anvende et blødgøringsmiddel i dispersionen med henblik på forbedring af celluloseetherens mekaniske egenskaber. Blødgørere for celluloseethere er velkendte og indbefatter f.eks. estere af phthalsyre, phosphatestere, fedtsyrer og salte samt estere deraf og lignende. Det bemærkes, at sådanne blødgørere er anvendelige som forligelighedsfremmende materialer og til forbedring af celluloseetherens mekaniske egenskaber. Salte af fedtsyrer, især ammoniumsalte deraf, har særlig interesse som følge af, at sådanne salte udøver den tredobbelte funktion til blødgøring af celluloseetheren, fremme af forligelighed mellem det aktive middel og celluloseetheren samt stabilisering af dispersionen. På grund af behovet for at opretholde en høj pH-værdi i dispersioner, der anvender fedtsyresalte som stabilisatorer, er sådanne med fedtsyresalt stabiliserede dispersioner imidlertid generelt ikke foretrukne, når det aktive middel nedbrydes eller reagerer i et alkalisk medium.

Foruden de ovennævnte valgfrie bestanddele kan den vanduopløselige ether anvendes sammen med et eller flere andre polymere materialer, der kan anvendes på grund af deres særlig gunstige egenskaber. Nævnte andre polymere kan være hvilke som helst, der er forligelige med, dvs. blandbare med eller opløselige i den vanduopløselige celluloseether, inklusive vandopløselige celluloseethere, såsom methylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, carboxymethylhydroxyethylcellulose, polyacrylamider, polyacetater og forskellige celluloseestere og lignende.

Dispersionerne ifølge opfindelsen fremstilles fordelagtigt ved hjælp af simpel iblanding af det aktive middel i den forinden fremstilles dispersion af den vanduopløselige, organofile celluloseether. Mængden af benyttet aktivt middel til fremstilling af dispersionerne ifølge opfindelsen er den mængde, som ønskes spredt eller fordelt i celluloseetherpartiklerne. Efter blanding af det aktive middel med cellulosedispersionen, er omrøring i relativt kort tid, typisk fra ca. 5 min. til ca. 6 timer, sædvanligvis effektivt til at bevirke diffusion af det aktive middel ind i celluloseetherpartiklerne. Ofte er mild opvarmning (dvs. til en temperatur fra ca. 30-80°C) af celluloseetherdispersionen nødvendig under iblandingen af det aktive middel i dispersionen med henblik på opnåelse af tilstrækkelig diffusion af det aktive middel ind i celluløseetherpartiklerne.

Når de er fremstillet, kan dispersionerne ifølge opfindelsen anvendes på enhver ønsket måde. Dispersionen kan f.eks. sprøjtes eller på anden måde tilføres til det system, der skal behandles med det aktive middel, eller den kan inkorporeres sammen med andre bestanddele (f.eks. et tyggegummigrundlag) til dannelse af et slutprodukt indeholdende det aktive middel. Alternativt kan dispersionen afvandes, såsom ved centrifugering eller sprøjtetørring, til dannelse af et pulver med egenskaber til forsinket frigørelse. Endvidere kan celluloseetherpartiklerne forenes ved anvendelse af metoder, der kendes til dannelse af film eller andre genstande med egenskaber til forsinket frigørelse.

Dispersionerne ifølge opfindelsen med forsinket frigørelse har flere fordele i forhold til konventionelle systemer med forsinket frigørelse. Det aktive middel spredes let i celluloseetherpartiklerne. I modsætning til systemer af matrixtypen med forsinket frigørelse er det aktive middel fordelt mere ensartet gennem celluloseetherpartiklerne. Den fysiske form af dispersionen ifølge opfindelsen muliggør en lang række anvendelser, der ikke stod til rådighed for konventionelle

systemer med forsinket frigørelse. Endvidere er sammensætningerne af dispersionen ifølge opfindelsen lette at tilpasse med henblik på at "skræddersy" dispersionen til den ønskede slutanvendelse.

Anvendelsesmåden for dispersionen ifølge opfindelsen afhænger i det store og hele af det pågældende aktive middel, der benyttes, samt det system, der skal behandles dermed. F.eks. bliver visse insekticider, såsom chlorpyrifos, hensigtsmæssigt sprøjtet på marker til fjernelse af insekter derfra. Chlorpyrifos er imidlertid flygtig, og meget deraf fordamper, før det trænger gennem de plantedele, der dækker marken. Følgelig går en stor chlorpyrifos mængde tabt uden at påvirke insekterne. Dette chlorpyrifostab formindskes ved anvendelse af en dispersion ifølge den foreliggende opfindelse, som indeholder chlorpyrifos som det aktive middel. Dispersionen kan sprøjtes på eller på anden måde påføres på marken, enten som et vådt eller et tørt pulver. Som følge af at chlorpyrifos'en er diffunderet ind i celluloseetherpartikler, er fordampningshastigheden deraf meget formindsket. Endvidere trænger chlorpyrifosholdige celluloseetherpartikler mere effektivt gennem laget af plantedele end chlorpyrifos selv. En større mængde chlorpyrifos når således frem til det areal, der skal behandles, og benyttes derfor mere effektivt. Når først den chlorpyrifosholdige dispersion ifølge opfindelsen trænger gennem laget af plantedele, frigøres chlorpyrifos ved hjælp af den gradvise diffusion af chlorpyrifos ud af partiklerne og ved hjælp af nedbrydningen af celluloseetherpartiklerne ved hjælp af enzymer og bakterier, der findes i jorden.

De følgende eksempler er anført til illustration af opfindelsen. Alle dele og procenter er henholdsvis vægtdele og vægtprocenter, med mindre andet er anført.

Eksempel 1

I dette eksempel anvendes en vandig dispersion indeholdende 20% faste stoffer og med polymerpartikler indeholdende 75 vægt% ethylcellulose og 25% dibutylphthalat. Dispersionen stabiliseres ved anvendelse af et alkylarylsulfonatsalt, og ammoniumhydroxid opløses i den vandige fase. Til en portion på 100 g af denne dispersion sættes 20 g chlorpyrifos og 60 g vand. Blandingen omrøres i 4 timer ved 65°C . Produktet er en stabil, ensartet dispersion.

Den hastighed, hvormed chlorpyrifos fordamper fra dispersionen, bestemmes ved hjælp af følgende procedure.

Den som ovenfor anført fremstillede dispersion deles i fem lige store portioner. Én sådan portion analyseres for chlorpyrifos. De fire øvrige portioner anbringes i en ovn ved 60°C i henholdsvis 1 time, i 2 timer, i 4 timer og i 24 timer. Hver prøve analyseres for chlorpyrifos efter fjernelsen deraf fra ovnen, og den mistede mængde chlorpyrifos (baseret på mængden af chlorpyrifos i den portion, der ikke opvarmes) beregnes. Til sammenligning opvarmes også fire portioner på 12 g chlorpyrifos i en ovn ved 60°C i henholdsvis 1, 2, 4 og 24 timer, og den mistede materialemængde bestemmes for hver portion. Resultaterne er vist i den følgende tabel I.

T A B E L 1

	Procent chlorpyrifos, der er mistet ved 60°C				
Prøve	0 time	1 time	2 timer	4 timer	24 timer
Chlorpyrifos	0	17	51	77	100
EC*	0	10	45	51	99

*EC er ethylcellulosedispersion.

Det vil fremgå af ovenstående tabel, at hastigheden af chlorpyrifostab fra dispersionen ifølge opfindelsen er signifi-

kant formindsket sammenlignet med blindprøven.

Den relative evne, som den pyrifosholdige dispersion og den rene chlorpyrifos har til at trænge gennem et lag af plantedele, bestemmes ved hjælp af følgende procedure.

5 g rent sphagnummos eller tørvemos neddykkes i 45 ml ledningsvand. Det våde mos anbringes i en tragt over et 16 mesh trådnet (1,19 mm åbninger) med en diameter på 108 mm til fremstilling af et 15 mm tykt lag af plantedele. En prøve af chlorpyrifosholdig ethylcellulosedispersion, der er fremstillet som anført i dette eksempel, fortyndes med vand, indtil dispersionen indeholder 4,5 mg chlorpyrifos pr. 0,75 ml dispersion (6000 ppm). En 0,75 ml portion af denne dispersion sprøjtes derefter på laget af plantedele og får lov til at tørre ved stuetemperatur i 30 min. Efter tørring sprøjtes 100 ml ledningsvand på laget af plantedele. Vandet, som trænger gennem laget af plantedele i løbet af de første 30 min. efter påføringen af ledningsvandet, opsamles og analyseres for chlorpyrifos. En anden portion på 100 ml ledningsvand sprøjtes på laget af plantedele, og vandet, der trænger gennem laget af plantedele, opsamles atter i 30 min. og analyseres for chlorpyrifos. Den samlede mængde chlorpyrifos, der trængte gennem laget af plantedele, viser sig at være 2,66 g eller 59% af den mængde chlorpyrifos, der var indeholdt i suspensionen, som blev sprøjtet på laget af plantedele.

Til sammenligning gentages eksperimentet, idet der denne gang anvendes 0,75 ml af en 6000 ppm vandig opløsning af chlorpyrifos i stedet for den vandige ethylcellulosedispersion. Kun 29% af chlorpyrifosmængden viser sig at trænge gennem laget af plantedele. Det ses således, at gennemtrængningen af laget af plantedele fordobles, når en chlorpyrifosholdig dispersion ifølge opfindelsen anvendes.

Eksempel 2

Til 100 g af en vandig dispersion af partikler med 20 vægt% faste stoffer, hvor partiklerne indeholder 75 vægt% ethylcellulose og 25 vægt% dibutylphthalat, sættes 20 g nitrapyrin (en nitrogenstabilisator) og 60 g vand. Denne blanding opvarmes under omrøring til 70°C i 4 timer, hvorpå den afkøles til stuetemperatur. Ved undersøgelse viser det sig, at alt nitrapyrinen er diffunderet ind i de dispergerede ethylcellulosepolymere.

Dette produkt opvarmes til 30°C i en åben beholder. Efter 16 timers opvarmning er mere end 80 vægt% af nitropyrinen stadigvæk inde i ethylcellulosepartiklerne. En tilsvarende mængde ren nitrapyrin fordamper fuldstændigt under de samme betingelser.

Eksempel 3

I dette eksempel anvendes en dispersion indeholdende partikler af 75 vægt% ethylcellulose og 25 vægt% ricinusoliesyre, hvilken dispersion er stabiliseret med 3 g octylphenoxypolyethoxyethanol-overfladeaktivt middel og indstillet til pH 5,5 med HCl. Til 100 g af denne dispersion sættes 7,5 g af en opløsning af 20 vægt% dibromnitrilopropionamid (DBNPA) i et tetraethylenglycol/vandopløsningsmiddelsystem. Blandingen omrøres ved stuetemperatur i 72 timer. Al DBNPA er diffunderet ind i polymerpartiklerne.

Eksempel 4

I dette eksempel anvendes en vandig dispersion med 30% faste stoffer, hvilken dispersion indeholder partikler indeholdende 75 vægt% ethylcellulose og 25 vægt% oliesyre. Den vandige fases pH-værdi indstilles til ca. 9-10 med ammoniak. Til 100 g af ethylcellulosedispersionen sættes 25 g citronolie, USP. Blandingen opvarmes til 70°C og omrøres ved denne tempera-

tur i 10 min. Den resulterende dispersion afkøles derpå. En portion af den resulterende dispersion støbes til en film på en glasplade og tørres ved 60°C. Denne film har en kraftig citronaroma, der vedbliver at være kraftig i 2 dage og stadig kan registreres efter henstand ved stuetemperatur i 6 dage. En svag citronaroma bemærkes ved placering af en del af den nyligt tørrede film i en persons mund. Aromaen bliver kraftig ved tygning af filmen. Aromaen kan stadig registreres, efter at filmen har henligget i 6 dage ved stuetemperatur.

Eksempel 5

En portion på 100 g af den ifølge eksempel 2 benyttede ethylcellulosedispersion blandes med 50 g af en cologne. Blandingen omrøres i ca. 30 min. ved 75°C. En portion af den resulterende dispersion støbes derefter på papir. Til sammenligning anbringes en prøve af i handelen gående cologne på et separat papirark. Efter 6 timer havde papiret indeholdende dispersionen ifølge opfindelsen en betydelig kraftigere aroma end kontrolprøven. Efter 3 dage udviste prøven ifølge opfindelsen stadig en mærkbar duft. Kontrolprøven udviste ringe eller ingen duft efter 6 timer.

Eksempel 6

Til en portion på 100 g "Aquacoat®" (FMC Corporations' varemærke)-ethylcellulosedispersion sættes 50% kirsebærolie, regnet i forhold til vægten af de faste stoffer, samt 25 vægt% oliesyre, regnet i forhold til faste stoffer. Denne blanding blev opvarmet til 75°C i 30 min. Den resulterende aromadispersion støbes som en film på glas og tørres ved stuetemperatur, indtil vandet er fordampet. Den resulterende film udviste en tilbageholdt aroma og duft. Forsøget blev gentaget uden tilsætning af oliesyre. Uden oliesyre diffunderede kirsebærolien ikke ind i "Aquacoat®"-materialet.

P a t e n t k r a v.

1. Vandig dispersion, der er i stand til at frigøre et aktivt middel på forsinket måde, k e n d e t e g n e t ved, at dispersionen omfatter et forligelighedsfremmende materiale og flere partikler af ethylcelluloseether, der er dispergeret i en vandig fase, at ethylcelluloseetherpartiklerne indeholder et aktivt middel, der på reversibel måde er diffunderet ind deri, og at det aktive middel er en organisk forbindelse eller et organisk materiale, som udviser en større affinitet til ethylcelluloseetheren end til den vandige fase.

2. Dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det aktive middel foreligger i en mængde fra ca. 10 til ca. 100 vægt% af ethylcelluloseetheren.

3. Dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne af ethylcelluloseether i den vandige dispersion er blødgjort med et blødgøringsmiddel omfattende en carboxylsyre, der er blødgører for nævnte celluloseethere, og at den organiske fase har en tilstrækkelig høj pH-værdi til, at en tilstrækkelig mængde af nævnte carboxylsyre foreligger i saltform til stabilisering af dispersionen.

4. Dispersion ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at carboxylsyren er en fedtsyre.

5. Anvendelse af dispersionen ifølge krav 1 til fremstilling af et pulver indeholdende nævnte aktive middel, k e n d e t e g n e t ved, at pulveret er dannet ved afvanding af dispersionen.

6. Anvendelse af dispersionen ifølge krav 1 til fremstilling af en film eller en anden genstand indeholdende det aktive middel, k e n d e t e g n e t ved, at filmen eller nævnte anden genstand er dannet ved afvanding af dispersionen.

7. Dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det aktive middel er et biocid.

8. Dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det aktive middel er chlorpyrifos.

9. Dispersion ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det aktive middel er et duftstof eller aromastof.

10. Dispersion ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at aromastoffet eller duftstoffet omfatter en essentiel olie, en planteekstrakt, et aromakemikalium eller et kunstigt aromastof.