



(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 92-200352

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: 18.07.91

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: 18.07.90 US 554615
04.04.91 US 680308

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. 18.07.91 EP 91/01350

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. 06.02.92 WO 92/01376

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.04.96 BOPI nr. 4/96

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 922317

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: Rhône - Poulenc Agrochimie, Lyon, FR

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Chi-Yu R. Chen, Samuel T. Gouge, Leonard E. Hodakowski, Paul J. Weber, US

Mandatar: S.C. ROMINVENT S.A., București, RO

(54) Sistem de containerizare, conținând compoziții agrochimice,
dispersabile în apă

(57) Rezumat: Prezenta invenție se referă la un nou sistem de containerizare, conținând geluri organice, dispersabile în apă. Aceste sisteme de containerizare sunt utile la stocarea produșilor periculoși. Sistemul de containerizare conține un

produs periculos, un solvent organic, un tensid solubil în apă, un agent de gelifiere, eventual un depresant, agent de îngroșare, alți aditivi.

Revendicări: 13

RO 110753 B1



Prezenta invenție se referă la un sistem de containerizare, conținând geluri organice, dispersabile în apă. Aceste sisteme de containerizare sunt adecvate pentru containerizarea produșilor periculoși, făcând sigură manipularea lor, precum și protecția mediului înconjurător.

În prezent, majoritatea lichidelor periculoase sunt depozitate în canistre metalice sau, când sunt necesare cantități mai mici, în containere de material plastic.

Compușii riscanți, în special compușii agrochimici, sunt formulații în diferite compoziții. Compozițiile lichide sunt cele mai convenabile pentru fermieri, datorită ușurinței relative cu care pot să fie manipulate. Cu toate acestea, există dificultăți în manipularea acestor compoziții lichide. Există pericolul de deversare sau scurgere, dacă sunt orificii în containerele deja folosite anterior, sau dacă ambalajele sunt trântite. Se pot utiliza containere sigure, rezistente la șoc. Însă, în cazul unui accident, de exemplu, în timpul transportării, rămâne riscul deversării sau scurgerii, cu pierderea rapidă a lichidului, de exemplu, curgerea pe sol.

A fost greu să se realizeze o formulare și un sistem de ambalare (container), care să îi protejeze pe cei care lucrează cu el, incluzând pe fermieri și transportori, precum și mediul înconjurător.

Un exemplu de astfel de compoziții este prezentat în GB 922317 (Associated Fumigators Limited), care prezintă un ambalaj cuprinzând un pesticid, ambalajul fiind reprezentat de un container solubil în apă și/sau dispersabil în apă, cuprinzând alcool polivinilic. Pesticidul poate fi sub formă solidă sau lichidă.

Acest ambalaj este dezavantajos prin faptul că prezintă pierderi prin scurgere, sau când este lăsat să cadă precum și din cauza neetanșeităților.

Prezenta invenție oferă un nou sistem de formulare, care să conțină substanțe agrochimice și care este sigur pentru toți cei cu care vine în contact precum și pentru mediul ambiant.

De asemenea, prezenta invenție oferă un nou sistem de formulare a substanțelor agrochimice, care este ușor de pus într-un sistem de ambalare și care este ușor de

manipulat de către fermier.

Invenția se referă, de asemenea, la un nou sistem de formulare a substanțelor agrochimice, care este ușor, rapid și simplu de dizolvat și/sau dispersat în apă.

De asemenea, invenția prezintă un nou sistem de formulare pentru substanțe agrochimice, care este cât se poate de restrâns, folosind minimum necesar de spațiu.

Invenția se referă, de asemenea, la un nou sistem de formulare care conține compuși periculoși, de exemplu, substanțe agrochimice, care diminuează riscurile de poluare.

Este cunoscut, de asemenea, că substanțele agrochimice lichide pot fi conținute în pungi sau saci solubili, făcuți din pelicule, dar aceste pelicule se pot sparge sau rupe. Aceasta provoacă deversarea substanțelor agrochimice, pe care le conțin și duce la crearea unei probleme de contaminare. De fapt, există o mulțime de defecte ce pot fi în peliculă, care determină slăbirea peliculei și, ca atare, o sursă potențială de scurgere. Prezența bulelor de aer sau a particulelor de praf sau de corpuri străine, sau a particulelor de gel sau de puncte subțiri pe/sau în peliculă sunt toate puncte slabe, posibile. Dacă un film cu astfel de puncte slabe, este supus la o serie de șocuri de manipulare sau fizice, filmul (pelicula) se poate rupe în acele puncte. Acest lucru este, în special, o problemă în industria substanțelor agrochimice, unde containerele pot fi supuse la manipulare aspră sau nesigură de către distribuitori sau fermieri.

Invenția își propune să evite scurgerea prin orificii, când se folosește o pungă ce conține substanța agrochimică. Aceste orificii sunt rare, dar este de ajuns unul printre miile de pungi, pentru a produce multe probleme, pentru că lichidul care se scurge contaminează tot ce este împrejur.

Invenția are, de asemenea, ca obiect, să evite ruperea containerului care conține o substanță agrochimică. Când containerul este rigid, există o posibilitate distinctă de rupere pur și simplu. În cazul unui lichid într-o pungă, această posibilitate este întrucâtva micșotată, dar lichidul totuși mai transmite șocurile și există problema efectului hidraulic de ciocan. Invenția încearcă să evite sau cel puțin să reducă parțial acest efect de ciocan hidraulic. Unul din obiectele prezentei invenții

este să evite sau cel puțin să reducă parțial acest efect de ciocan hidraulic. S-a propus să se reducă posibilitatea ruperii, prin folosirea unui spațiu de aer în pungă, dar aceasta reprezintă o oarecare pierdere de spațiu de depozitare

Invenția mai are ca scop să prevadă o formulare sau o compoziție pentru compuși periculoși care să disperseze, cât este posibil de mult, energia unui șoc asupra unui container din afară.

Invenția prevede, de asemenea, un nou sistem de formulare, care să absoarbă șocul și care conține substanțe agrochimice, de exemplu, pesticide sau agenți de protecție a plantelor sau regulatori de creștere a plantelor.

Se cunoaște utilizarea formulărilor de gel, utilizate la produsele farmaceutice sau cosmetice, când practic nu există riscul de poluare sau contaminare a mediului înconjurător, când se manipulează asemenea produse, spre deosebire de pesticide și substanțe agrochimice. Mai mult, gelurile utilizate în scopuri farmaceutice și cosmetice sunt, în general, pe bază de apă. Astfel, a fost incertă obținerea de geluri convenabile pentru saci sau pungi solubile în apă, pentru pesticide care sunt conținute în saci sau în pungi solubile în apă, sau pentru scopuri de absorbire a șocurilor la aceste pungi.

O altă posibilitate este ca substanțele agrochimice să fie sub formă de pulberi umectabile, într-o pungă ce poate fi solubilă în apă. Dar nu toate substanțele agrochimice se pot utiliza sub formă de pulberi umectabile. Chiar dacă aceste pulberi sunt umectabile, durata de timp, până când se umezește pulberea (timp de umezire), poate crea unele probleme tehnice.

Așa cum s-a arătat deja, în trecut, au fost propuse și alte sisteme care conțin pesticide care sunt sigure pentru mediul ambiant, în special, cele care conțin lichidul în pungi sau saci solubili. Dar se poate întâmpla ca pungile să aibă orificii; lichidul conținut se scurge în asemenea condiții și poate polua mediul înconjurător.

Chiar dacă se poate utiliza un lichid tixotrop, această posibilitate de scurgere prin orificii rămâne la încărcarea pe nave, pentru că transportul naval crează o mișcare care provoacă o fluidizare în plus a lichidului

tixotrop.

În plus, chiar dacă un lichid neapós este conținut în pungile cunoscute, solubile în apă, și el are un conținut de apă scăzut, dar nu zero, și acest conținut, chiar dacă este mic, poate face ca pungile să se rupă la înghețare.

Invenția are, de asemenea, ca obiect să asigure o nouă formulare pentru substanțele agrochimice, care să se dizolve rapid, când este pus în apă și care să nu fie afectat de înghețarea normală.

Invenția are ca scop un sistem de formulare, în care este necesar mai puțin solvent în formularea pesticidului, ceea ce reduce costul atât la transportul naval, cât și la fabricare.

Invenția propune, de asemenea, un nou sistem de formulare a substanțelor agrochimice, care reduce riscurile de lipire a orificiilor sprayurilor sau a filtrelor vaselor de pulverizare.

Prezenta invenție se referă la un gel organic, dispersabil în apă, care conține un produs sau un material periculos și suficient agent activ de suprafață, solubil în apă, încât să satisfacă următorul test: produsul periculos în solventul organic, dacă se utilizează solvent organic în gel, (50 g în total) și agentul ajutător activ de suprafață (5 g) se adaugă, la 50°C, la o cantitate de apă, care este suficientă pentru a aduce volumul de amestec la 100 ml; amestecul este apoi agitat, pentru a se obține o emulsie omogenă și aceasta se lasă să stea timp de 30 min, la 50°C într-un cilindru gradat; cantitatea de strat uleios, care s-a putut separa (și astfel a format o fază lichidă distinctă) trebuie să fie mai mică de 20 ml. În gel, este inclus și un agent de gelifiere și mai puțin de 3 % greutate apă.

Invenția de față oferă un sistem de containerizare, caracterizat prin aceea că gelul organic containerizat într-un înveliș solubil sau dispersabil în apă este un sistem continuu, având o viscozitate de 600 la 30000 cP, o greutate specifică mai mare decât 1, o diferență de faze (Φ) între tensiunea de forfecare, controlată și tensiunea de forfecare, rezultată în așa fel, încât $tg(\Phi)$ este mai mică sau egală cu 1,5 și spontaneitatea mai mică de 75, gel care conține în greutate:

- de la 5 la 95 % dintr-un produs periculos, preferabil o substanță agrochimică;

- optional, până la 80 % solvent organic sau un amestec de solvenți, în care este solubil produsul periculos la concentrația din gel;

- de la 1 la 50 % dintr-un tensid solubil sau dispersabil în apă sau un amestec din astfel de tenside, astfel încât:

- dacă produsul periculos din solventul organic, dacă este prezent (50 g) și tensidul (5 g) se adaugă la o cantitate de apă, la 50°C, care este suficientă pentru a aduce volumul amestecului la 100 ml; amestecul se agită astfel încât să se obțină o emulsie omogenă și aceasta este lăsată să stea timp de 30 min, la 50°C; cantitatea de strat uleios, care s-a putut separa și formează o fază lichidă, distinctă, este mai mică de 20 ml;

- 0,1 până la 50 % dintr-un agent de gelificare care este lichid sau solid la 23°C și dacă este solid, are o mărime a particulelor de mai puțin de 100 μ și care este solubil la o concentrație de cel puțin 10 % în greutate într-un amestec lichid al produsului periculos, tensid și solvent organic, dacă este prezent:

optional, până la 25 % dispersant;

optional, până la 30 % îngroșător secundar;

optional, până la 10 % alți aditivi aleși dintre stabilizatori, agenți antispumanți, substanțe tampon și/sau agenți anti-îngheț.

Gelurile din invenția de față cuprind, de preferință, mai puțin decât 1 % apă;

10 ... 90 %, de preferință 25 ... 80 % produs periculos;

2 ... 15 % agent activ de suprafață;

2 ... 10 % agent de gelifiere;

1 ... 25 % agent secundar de îngroșare;

3 ... 50 % solvent și

0,1 ... 10 % alți aditivi (cum au fost definiți mai înainte).

Când gelurile conform invenției conțin un dispersant, acest dispersant este, de preferință, în proporție în greutate de 1 până la 25 %, preferabil 2 până la 8 %.

Gelurile preferate conform prezentei invenții sunt cele care conțin agent activ de suprafață, care este capabil să formeze un amestec lichid, de preferință, o fază lichidă, cu produsul periculos (adică cu ingredientul activ) și cu solventul organic, dacă există, la o

temperatură de peste 70°C, de preferință 50°C. Acest amestec lichid poate fi o fază continuă, unică, sub forma unei emulsii.

Componentele compoziției sunt alese în așa fel, încât gelurile conform invenției să aibă o viscozitate de 600 până la 30000 cP, preferabil de 1000 până la 12000 cP. Aceste viscozități sunt viscozități Brookfield, măsurate cu un viscosimetru, sub forma unei plăci plate, care se rotește cu 20 revoluții/min.

Prin termenul "sistem continuu" se înțelege un material care este omogen la vedere, ceea ce înseamnă că aspectul său vizual este de o singură fază fizică. Acest lucru exclude posibilitatea existenței unor particole solide, mici, dispersate în ea, cu condiția ca aceste particole să fie suficient de mici și să nu constituie o fază fizică separată vizibilă.

Se știe că un gel este, în general, un coloid în care faza dispersată s-a combinat cu faza continuă, pentru a obține un produs vâcos, de tip gel; este, de asemenea, un sistem dispersat, care constă, de obicei, dintr-un compus sau un agregat cu greutate moleculară mare, cu particole mici, în asociere foarte strânsă cu un lichid. În gelurile conform invenției, produsul periculos (sau ingredientul activ) poate fi sub formă solubilă sau dispersată, cum este o suspensie. Gelurile din invenție au, de preferință, o greutate specifică mai mare de 1, preferabil mai mare de 1,05, mai preferabil mai mare de 1,1.

Componentele compoziției sunt alese în așa fel, încât gelurile din invenție au o spontaneitate (definită mai jos) mai mică de 75, de preferință mai mică de 25.

Spontaneitatea este măsurată, conform următoarelor etape: un amestec de 1 ml gel cu 99 ml apă se introduce într-un tub de sticlă de 150 ml, căruia i se pune dop și este întors la 180° (cu susul în jos). Numărul de ori de întoarcere, necesar pentru dispersarea completă a gelului, este denumit spontaneitate.

Prin expresia "agent activ de suprafață" se înțelege un material organic, capabil să reducă mult tensiunea de suprafață a apei care este de 73 dyn/cm, la 20°C. Agentul activ de suprafață, care se poate utiliza în prezenta invenție, poate fi ales dintre cei din lista care urmează (care nu este limitativă; condiția este ca cerințele fizice ale

surfactantului să fie îndeplinite):

- alcanolamide, policondensate de oxid de etilenă cu alcooli grași, esteri grași sau amine grase, sau fenoli substituiți (în special alchilfenoli sau arilfenoli); copolimeri bloc cu grupe etoxi și propoxi; esteri de acizi grași cu polioli cum ar fi glicerina sau glicolul; polizaharide; organopolisiloxani; derivați de sorbitan; eteri sau esteri de sucroză sau glucoză; săruri de acizi lignosulfonici, săruri de acizi fenilsulfonici sau naftalinsulfonici; difenilsulfonați; alchilarilsulfonați; alcooli sau amine sau amide grase sulfonate; policondensate de oxid de etilenă cu acizi grași și derivații lor sulfați sau sulfonați; săruri ale esterilor acizilor sulfosuccinic sau sulfosuccinamic; derivați de taurină (în special alchilaurăți); derivați de betaină; esteri fosforici ai alcoolilor sau ai policondensatelor de oxid de etilenă cu fenoli; precum și derivații funcționali sulfat, sulfonat și fosfat ai compuşilor de mai sus.

Prin expresia "agent de gelifiere" se înțelege un material corespunzător ingredientului activ în așa fel, încât, atunci când se amestecă, la 50/50 în greutate la 25°C, cu un solvent organic (și se macină eventual cu el), în care ingredientul activ este solubil, se obține un gel. Conform prezentei invenții, un gel este, în esență, un material care are un Φ -diferență de fază între tensiunea de forfecare controlată a materialului și tensiunea de forfecare rezultată în așa fel, încât $tg(\Phi)$ este mai mică sau egală cu 1,5, de preferință, mai mică sau egală cu 1,2. $tg(\Phi)$ este tangenta unghiului Φ (sau diferența de fază). Măsurarea lui Φ se face cu ajutorul unui reometru care are o palcă plană, fixată și un con rotitor deasupra acestei plăci, astfel ca unghiul dintre ele să fie mai mic de 10°, de preferință 4°. Conul este pus în mișcare de un motor cu viteză controlată; rotația este sinusoidală, adică, cuplul de tensiune și deviația unghiulară se schimbă ca o funcție sinus de timp. Această deviație unghiulară corespunde tensiunii de forfecare, rezultată, menționată mai sus; cuplul (sau momentul) de tensiune al motorului cu viteză controlată (care provoacă deviația unghiulară) corespunde tensiunii de forfecare, controlată, menționată mai sus.

Agentul de gelifiere, care se poate

utiliza în prezenta invenție, poate fi tetrametildecindiolul, dialchilfenol etoxilat, argilă metilată, carbonat de propilenă, ulei de ricin hidrogenat, ulei vegetal etoxilat, pământ diatomitic, amestecuri de sulfosuccinat de dioctil de sodiu și benzoat de sodiu, amestecuri de hexandiol și hexindiol.

Dacă agentul de gelifiere este solid, el are o mărime a particulelor, mai mică de 40 μ , de preferință mai mică de 20 μ , mai preferabil mai mică de 10 μ .

Prin expresia "produs periculos", așa cum se folosește aici, se înțelege un produs (material) care poate provoca daune mediului înconjurător sau poate fi dăunător persoanei care îl manipulează.

Conform cu unul din aspectele principale și preferate ale invenției de față, produsul periculos este un ingredient activ, care este o substanță agrochimică, mai precis, un pesticid sau un agent de protecție a plantelor (incluzând regulatorii de creștere a plantelor sau îngrășăminte pentru palnte).

Invenția nu se limitează la anumite substanțe agrochimice, specifice. O listă a multor substanțe agrochimice, care se pot utiliza în invenție, include:

- fungicide cum sunt: triadimefon, tebuconazol, procloraz, triforină, tridemorf, propiconazol, pirimicarb, iprodioină, metalaxil, bitertanol, iprobenfos, flusilazol, fosetil, propizamidă, clorotalonil, diclonă, mancozeb, antrachinonă, mamb, vinclozolin, fenarimol, bendiocarb, captafol, benalaxil, tiram;

- erbicide (sau defolianți) cum sunt quizalofop, și derivații săi, acetoclor, metolaclor, imazapur și imazapir, glicosat și glufosinat, butaclor, acifluorfen, oxifluorfen, butralin, fluazifop-butil, bifenox, bromoxinil, izoxinil, diflufenican, fenmedifam, desmedifam, oxadiazon, mecopropo, MCPA, MCPB, MCPP, linuron, izoproturon, flamprop și derivații săi, etofumezat, dialat, carbetamidă, alaclor, metsulfuron, clorsulfuron, clorpiralid, 2,4-tribufos, triclopir, diclofop-metil, setoxidim, pendimetalin, trifluralin, ametrin, cloramben, amitrol, asulam, dicamba, bentazonă, atrazină, cianazină tiobencarb, prometrin, 2-(2-clorbenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolindin-3-onă, fluometuron, napropamidă, paraquat, bentazol, molinat, propanclor, imaza-

quin, metribuzin, tebutiuron, crizalin ;și

- insecticide sau nematocide cum sunt
ebufos, carbusulfan, amitraz, vamidoton,
etion, triazofos, propoxur, fosalon, permetrin,
cipermetrin, paration, metilparation, diazinon,
metomil, malation, lindan, fenvalerat,
etoprofos, endrin, endosulfan, dimetoat,
dieltrin, dicrotofos, diclorprop, diclorvos,
azinfos și derivații săi, aldrin, ciflutrin,
deltametrin, disulfoton, clordimeform,
clorpirifos, carbaril, dicofol, tiodicarb,
propargit, demeton, fosalonă;

- regulatori de creștere a plantelor ca
acidul giberelic, etrel sau etefon, cicocol,
clormaquat, etefon, mepiquat.

Pentru a stabili dacă un agent activ de
suprafață posedă proprietăți de dispersare și
poate fi considerat dispersant, conform acestei
invenții, se efectuează următorul test: o
suspensie apoasă (100 ml), care conține
caolină sau atrazină (50 g) sub formă de
particule solide, care au o mărime a particolei
între 1 și 10 μ i și agentul activ se suprafață (5
g) se lasă să stea la 20°C, timp de 30 min,
într-un cilindru gradat (caolina se utilizează
când agentul de dispersare este capabil să
disperseze un acid hidrofil; atrazina se
utilizează, când agentul de dispersare este
capabil să disperseze un solid hidrofob). După
ședere, 9/10 din volumul de suspensie, situate
în partea superioară a suspensiei, se
îndepărtează, fără agitare, conținutul de solide
(reziduul după evacuarea apei) al zecimii
rămase nu trebuie să depășească 12 % în
greutate din conținutul de solide al celor 100
ml suspensie asupra căreia s-a efectuat testul.

Dispersantul care se poate utiliza în
prezenta invenției se poate alege din cei din
lista următoare (care nu este limitativă): săruri
ale acizilor lignosulfonici, cum este
lignosulfonat de calciu, săruri ale acizilor
fenilsulfonic sau naftalinsulfonic, acid
naftalinsulfonic condensat; policondensate de
oxid de etilenă cu alcoolii grași sau acizi grași
sau esteri grași sau amine grase, sau fenoli
substituiți (mai ales alchilfenoli sau arilfenoli);
sare a esterilor acidului sulfosuccinic, cum este
sulfosuccinatul de sodiu; derivați de taurină
(mai ales alchiltaurai); esteri fosforici de
alcoolii sau policondensate de etilenoxid cu
fenoli; esteri de polioli și de acizi grași sau de
acid sulfuric sau acizi sulfonici sau acizi

fosforici; esteri de gliceril, în special esteri cu
acizi grași cum este stearatul de gliceril;
etilenglicoli și altele.

Agentul de îngroșare secundar este un
compus care mărește viscozitatea unui gel sau
a unui lichid.

Agentul de îngroșare secundar, care se
poate utiliza în prezenta invenției, poate fi ales
dintre cei enumerați mai jos (fără a se limita la
ei): silice aburită; hidroxietilceluloză,
carboximetilceluloza, argilă atapulgit sau
montmorillonit modificată organic, ulei de
ricin hidrogenat, alcoolii cetilici și stearilici sau
esterii lor, polietilenglicoli, hidroxisterat de
gliceril, polivinilalcooli săruri de esteri cu
acid sulfosuccinic cum este
dioctilsulfosuccinatul de sodiu, săruri de acid
benzoic cum este benzonatul de sodiu,
alchilsulfai.

Prepararea sau fabricarea gelurilor
conform invenției se poate face prin orice
metodă cunoscută. O cale convenabilă este să
se amestece, la un loc, diferitele componente
ale amestecului/compoziției și să se agite,
eventual, cu mărunțirea sau măcinarea și/sau
încălzirea lor. Uneori este mai ușor de lucrat
prin adăugarea lentă a componentelor
compoziției. Ar putea fi, de asemenea,
folositor să se adauge agentul de gelifiere
ultimul.

Prezenta invenție se referă și la un
sistem de ambalare (containerizare), adică la un
container care este o pungă solubilă în apă sau
dispersabilă în apă, ce conține gelul conform
invenției.

Natura chimică a peliculei de învelire,
care constituie pungile ce pot conține
compoziția/gelurile conform invenției, poate să
varieze foarte mult. Materialele
corespunzătoare sunt materialele solubile în apă
(sau posibil dispersabile în apă), care sunt
insolubile în solvenți organici, utilizați pentru
a dizolva sau a dispersa ingredientul activ
agrochimic. Materialele coresponzătoare,
specifice, sunt polietilenoxidul, cum este
polietilenglicolul; amidonul și amidonul
modificat; alchil și hidroxialchilceluloza, cum
sunt hidroximetilceluloza, hidroxietilceluloza,
hidroxipropilceluloza, carboximetilceluloza;
poliviniletileterii cum este polimetilviniletterul;
poli-(2,4-dimetil-6-triaziniletilena); acidul poli-
(vinilsulfonic); polianhidridele; rășinile ureo-

formaldehidice cu greutate moleculară mică; rășinile melamino-formaldehidice cu greutate moleculară mică; poli-(2-hidroxietil-metacrilatul); acidul poliacrilic și omologii săi; dar se preferă ca pelicula de învelire conține sau este făcută din alcool polivinilic (PVA).

Materialul preferat pentru constituirea pungilor pentru gelurile conform invenției este polietilenoxidul sau metilceluloza, sau alcoolul polivinilic. Când se folosește alcoolul polivinilic, este avantajos să fie o peliculă de poliacetat de vinil 40 - 100%, de preferință 80 - 99 % alcoolizată sau hidrolizată.

Peliclele solubile în apă, care se utilizează pentru a confecționa pungile solubile în apă sunt cunoscute. Pentru a se face o pungă, peliculei i se dă o formă (posibil parțial închisă) și apoi se umple cu gelul. În general, gelurile sunt capabile să curgă, chiar dacă curg cu o viteză mică, din cauza viscozității mari. Un container care se utilizează pentru a conține gelurile nu poate fi ușor golit din cauza acestei viscozități mari a gelului (acesta fiind motivul pentru care gelurile nu au fost utilizate până în prezent în agricultură). Când se umple, punga trebuie, în final, să fie închisă, în general, etanșată la cald.

Informații în plus se pot găsi în cererile de brevet ce urmează, descrierile cărora sunt incluse aici ca referințe bibliografice: cererea de brevet de invenție a lui Leonard E. Hodakowski, Chi-Yu R. Chen, Samuel T. Gouge, Paul J. Weber pentru "Compoziții de gel utilizate în sistemele de containerizare a produșilor toxici și periculoși" depusă la 4 aprilie 1991; cererea de brevet de invenție David Edwards și William McCarthy pentru "Pungi laminate pentru ambalarea materialelor toxice și periculoase" depusă la 4 aprilie 1991; cererea de brevet de invenție a lui Samuel T. Gouge, Leonard E. Hodakowski, Chi-Yu R. Chen, și Paul J. Weber pentru "Compoziții de gel pentru produși periculoși" depusă la 4 aprilie 1991; cererea de brevet de invenție a lui Leonard E. Hodakowski, Ricky W. Couch, Samuel T. Goug și Robert C. Ligon pentru "Compoziții de gel" depusă la 4 aprilie 1991; cererea de brevet de invenție a lui Samuel T. Gouge, David P. Downing, Spencer B. Cohen, Allan J. Duke, Robert D. McLaughlin și James E.

Shue pentru "Pungă în pungă pentru containerizarea unui material periculos sau toxic" depusă la 4 aprilie 1991.

Sistemul de containerizare, conform invenției, prezintă avantaje prin faptul că este mai puțin suspus scurgerii sau pierderii, prin scurgere, a lichidului atunci când este lăsat să cadă sau dacă sunt neetanșate în sac. În plus, astfel de geluri sunt ușor solubile și/sau dispersabile în apă astfel, încât atunci, când un sac solubil în apă sau dispesabil în apă, conform invenției, este plasat într-un volum de apă, făcând ca acest conținut să fie adecvat pentru utilizarea sub formă diluată, de exemplu, ca substanță agrochimică.

Se dau, în continuare, exemple care ilustrează invenția, dar care nu o limitează la ele. În aceste exemple $tg(\Phi)$ este mai mică de 1,5 și agentul activ de suprafață satisface cerința testului descris mai sus.

Exemplul 1. Se face un gel, prin agitarea, la 50°C, a unui amestec de:

ingredient activ: ester izooctilic al acidului 2,4-D fenoxibenzoic 64,8 %

solvent: solvent aromatic cu punct de inflamabilitate 65°C 24,2 %;

agent activ de suprafață: un amestec de emulgator amestec neionic cu sulfonat 4% și alchilbensensulfonat de calciu 1 %;

agent de gelifiere: amestec 75/25 de sare de dioctilsulfosuccinat de sodiu și benzonat de sodiu 6 %;

Amestecul se agită și se scutură până când fiecare componentă se dizolvă sau se dispersează.

În timpul agitării, apare o dizolvare și după aceea o gelifiere. Gelifierea se mărește în timpul răcirii la temperatura camerei (20°C).

Viscozitatea Brookfield a gelului este 3000 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună, conform testului descris mai sus.

1100 g din acest gel se pun într-o pungă de 1 l, făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea (greutatea specifică) atât a gelului, cât și a pungi ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

După aceea, punga este lăsată să cadă de 10 ori de la 1,2 m pe pământ. Nu se

observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare ușoară (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu pompă). Ea se dispersează într-un interval de 3 min. Nu se produce lipire la filtru, care este o sită de 1544,5 ohiuri/cm².

O altă pungă, făcută în același fel ca cea anterioară, se testează pentru protecția contra orificiilor. Se trece un ac (diametrul 0,6 mm) prin pungă. Se observă o mică picătură care se formează în locul unde a trecut acul. Însă această picătură este suficient de mică pentru a nu cădea de pe pungă și a nu curge de-a lungul pungii.

Exemplul 2. Se repetă procedura din exemplul 1, dar se folosește un amestec care conține următoarele substanțe ajutătoare: agent activ de suprafață: emulgator amestec neionic/sulfonat 5,2 %; agent de gelifiere: tertametildeciol - 30 %;

Viscozitatea Brookfield a gelului este 3000 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună, conform testului descris mai sus.

1100 g din acest gel se pun într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 micrometri). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

După aceea, punga este lăsată să cadă de 10 ori, de la 1,2 m pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei obținute prin reciclare cu o pompă de reciclare). Se dispersează într-un interval de 3 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 1544,5 ohiuri/cm².

Exemplul 3. Se procedează ca la exemplul 1, dar se folosește un amestec care conține următorii adjuvanți:

- ingredient activ: izooctilester al acidului D-fenoxi-benzoic 64,8 %;

- agent activ de suprafață: emulgator amestec neionic/sulfonat 21,5 % și

- alchilbenzensulfonat de calciu 3,7 %;

- agent de gelifiere: dialchilfenol etoxilat 10 %;

Viscozitatea Brookfield, a gelului este

300 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună, conform testului descris mai sus.

1100 g din acest gel se pun într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este apoi lăsată să cadă de 10 ori, de la 1,2 m pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 3 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 1544,5 ohiuri/cm².

Exemplul 4. Se prepară un gel, prin amestecarea, sub agitare, la 50°C, a unui amestec de:

- ingredient activ: acid bromxililic (ester octanoat) 18,65 %; acid bromoxilic (ester heptanoat) - 13,85 %; acid metil-clorpropionic (ester izooctilic) 37,4 %;

- solvent: solvent aromatic cu punct de inflamabilitate 38°C - 11,1 %;

- agent activ de suprafață emulgator amestec neionic/sulfonat 13 %;

- amestec de agenți de gelifiere: ulei de ricin hidrogenat 3 %; ulei vegetal etoxilat 3 %;

Aceste materiale se amestecă într-un amestecător cu forfecare. Produsul începe să se gelifice în câteva minute.

Viscozitatea Brookfield, a gelului, este 3150 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună, conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 20.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

După aceea, punga este lăsată să cadă de 10 ori, de la 1,2 m pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care

conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 10 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 772,2 ochiuri/cm².

Exemplul 5. Se repetă procedura din exemplul 4, dar se utilizează un amestec conținând următoarele componente:

- ingredient activ: octaonat de bromxililil - 18,4 %
- heptanoat de bromoxililic - 13,85 %
- ester izooctilic al acidului metilclorpropionic/ acetic 36,6 %
- amestec de agenți activi de suprafață: emulgator amestec neionic/sulfonat 9,0 %
- agent de gelifiere: pământ diatomitic 17,0 %
- și ester dioctilic al sulfosuccinatului de sodiu și benzoatului de sodiu 2,0 %
- dispersant: sulfonat de sodiu sau naftalină-formaldehidă condensat 3,0 %

Aceste materiale se amestecă împreună, în timp ce se agită cu un mixer de forfecare, de tipul celui de bătut untul. Produsul începe să aibă aspectul de pastă netedă și se face gel în câteva minute.

Viscozitatea Brookfield, a gelului, este 9000 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună, conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 9.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este lăsată să cadă de 10 ori, de la 1,2 m de pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 10 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 772,2 ochiuri/cm².

Exemplul 6. Se repetă procedura din exemplul 5, dar se utilizează un amestec conținând următoarele componente:

- ingredient activ: (9 %) un amestec constând din: octanoat de bromxililil 27,7 %; heptanoat de bromoxililil 27,7 %; atrazină 44,6 %;

- solvent: același ca în exemplul 1 - 23,25 %

- agent de gelifiere: amestec 75/25 de dioctilsulfosuccinat de sodiu și benzonat de sodiu 2,0 %

- agenți activi de suprafață: copolimer bloc etoxilat/propoxilat cu alchilfenol 3,6% alchilarilsulfonatul unei amine 0,5 %

- agent contra înghețului: polietilenglicol 1 %

- agent antispumant: poliorganosiloxan 0,5 %.

Aceste materiale se amestecă împreună și se trec printr-o moară cu bile mici. Produsul capătă aspectul de amestec gelatinos; după aproximativ 5 h, devine mult mai vâscos.

Viscozitatea Brookfield, a gelului este 9100 cP și este 5200 cP după agitare timp de 4 min.

Stabilitatea emulsiei este bună conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 11.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este lăsată să cadă de 10 ori, de la 1,2 m pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă aflată sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 5 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 1544,4 ochiuri/cm².

Exemplul 7. Se repetă procedura din exemplul 6, dar se utilizează un amestec conținând următoarele componente:

- ingredient activ: octaonat de bromxililil 33,7 %; ester izooctilic de acid metilclorpropionic acetat 36,2 %;

- solvent: solvent aromatic cu punct de inflamabilitate de 65°C - 30, %;

- agent activ de suprafață: emulgator amestec neioni/sulfonat 8,5 % și dodecilbenzensulfonat de calciu 1,0 %

- agent de gelifiere: tetrametildecindiol 17,6 %;

Aceste materiale se amestecă împreună

nă, sub forfecare, cu un agitator ce produce forfecarea. Produsul începe să aibă aspect de pastă netedă și devine gel în câteva minute.

Viscozitatea Brookfield, a gelului, este 2200 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună, conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 14.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este lăsată să cadă de 10 ori de la 1,2 m, pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 5 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 100 mesh.

Exemplul 8. Se repetă procedura din exemplul 7, dar se utilizează un amestec care conține următoarele componente:

- ingredient activ și solventul sunt aceleași ca în exemplul 7 și cantitatea de ingredient activ este aceeași, iar cantitatea de solvent este de 10,6 %

- amestec de agenți activi de suprafață: poliarilfenol etoxilat 6 % și dodecilbenzensulfonat de calciu 2,0 %;

- agent de gelifiere: amestec 75/25 amestec de hexandiol și hexindiol 11,5 %

Aceste materiale se amestecă împreună, sub forfecare cu un mixer ce produce forfecarea. Produsul începe să aibă aspect de pastă netedă și devine gel în câteva minute.

Viscozitatea Brookfield, a gelului, este 2500 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 5.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii

ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este lăsată să cadă de 10 ori de la 1,2 m, pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 3 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 1544,5 ochiuri/cm².

Exemplul 9. Se repetă procedura din exemplul 4, dar se utilizează un amestec conținând următoarele componente:

- ingredient activ: octaonat de bromxililil 36,125 %; heptanoat de bromoxinil 36,125 %;

- solvent: solvent aromatic cu punct de inflamabilitate 65°C - 17,5 %

- agent activ de suprafață: emulgator amestec neionic/sulfonat 4,5 % și dodecilbenzensulfonat de calciu 1,0 %;

- agent de gelifiere: amestec 75/25 de dioctilsulfosuccinat de sodiu și benzoat de sodiu 4,25 %;

- agent antispumant: tetrametildecindiol 0,5 %;

Aceste materiale se amestecă împreună, la 50°C, sub forfecare cu un agitator ce produce forfecarea. Produsul începe să aibă aspect de pastă netedă și devine gel în câteva minute.

Viscozitatea Brookfield, a gelului, este 4850 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 10.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ i). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este lăsată să cadă de 10 ori de la 1,2 m, pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 3 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 1544,5 ochiuri/cm².

Exemplul 10. Se fabrică un gel, prin agitarea, la 50°C, a amestecului de:

- ingredient activ: octaonat de bromxililil 30,15 %; heptanoat de bromoxinil 31,15 %;

- solvent: solvent aromatic cu punct de inflamabilitate 38°C - 22,85 %

- agent activ de suprafață: poliarilfenol etoxilat 6,0 % alchilbenzensulfonat de calciu 2,0 %

- amestec de agenți de gelifiere: o argilă care a fost modificată prin adăugare de grupe metil 6,0% și carbonat de propilenă 2,0 %

Aceste materiale se amestecă împreună, sub forfecare cu un agitator ce produce forfecarea. Produsul începe să devină gel în câteva minute.

Viscozitatea Brookfield, a gelului, este 4200 cP.

Stabilitatea emulsiei este bună conform testului descris mai sus.

Spontaneitatea este 38.

1100 g din acest gel se introduce într-o pungă de 1 l făcută din peliculă PVA (polivinilacetat hidrolizat 88 %; solubil în apă la rece; grosimea 55 μ). Punga care este aproape plină (aproximativ 95 % în volum) se etanșează la cald. Densitatea gelului și a pungii ce conține gelul este 1,1 g/cm³.

Punga este lăsată să cadă de 10 ori de la 1,2 m, pe pământ. Nu se observă nici o rupere sau scurgere.

Punga este pusă într-un vas care conține apă sub agitare lentă (adică de tipul celei ce se obține prin reciclare cu o pompă). Se dispersează într-un interval de 10 min. Nu se produce lipire în filtru, care este o sită de 772,2 ochiuri/cm².

Revendicări

1. Sistem de containeizare, conținând compoziții agrochimice, dispersabile în apă, **caracterizat prin aceea că el cuprinde un gel organic dispersabil în apă, conținut într-un sac solubil în apă sau dispersabil în apă, în care gelul este un sistem continuu, având o viscozitate de la 600 la 30000 cP, o greutate specifică mai mare decât 1, o diferență de fază (Φ) dintre tensiunea de forfecare controlată și tensiunea de forfecare rezultată astfel, încât tg**

(Φ) să fie mai mică decât sau egală cu 1,5 și o spontaneitate mai mică decât 75, care gel cuprinde în greutate:

- de la 5 până la 95 % dintr-un produs

5 periculos, de preferință o substanță agrochimică;

- eventual, până la 80 % dintr-un solvent organic sau un amestec de solvenți, în care produsul periculos este solubil la concentrația prezentă în gel;

10 - de la 1 la 50 % dintr-un tensid solubil în apă sau dispersabil în apă, sau un amestec de astfel de tensizi, astfel încât:

- dacă produsul periculos din solventul organic, dacă este prezent, (50 g) și tensidul (5 g) sunt adăugați la o cantitate de apă, la 50°C, care este suficientă pentru a aduce volumul amestecului la 100 ml; amestecul este agitat astfel încât să se obțină o emulsie omogenă și aceasta este lăsată să stea timp de 30 min, la 50°C; cantitatea de strat uleios care se separă și formează o fază lichidă distinctă este mai mică decât 20 ml;

20 - de la 0,1 la 50 % dintr-un agent de gelifiere, care este lichid sau solid la 23°C și dacă este solid are o mărime a particulelor de mai puțin de 100 μ i și care este solubil la o concentrație de cel puțin 10 % în greutate în amestecul lichid de produs periculos, tensid și solvent organic, dacă este prezent:

30 - eventual până la 25 % dintr-un dispersant;

- eventual până la 30 % dintr-un agent de îngroșare;

35 - eventual până la 10 % alți aditivi aleși dintre stabilizatori, agenți antispumanți, agenți de tamponare și/sau agenți împotriva înghețului și

40 - mai puțin decât 3 % în greutate apă.

2. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că produsul periculos este un agent de protejare a plantei, un regulator de creștere a plantei, un pesticid sau o substanță nutritivă pentru plantă.**

3. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că agentul de gelifiere este un lichid sau un solid și are o particulă mai mică decât 20 μ și gelul are un conținut de apă mai mic decât 1 % în greutate.**

4. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**

gelul cuprinde un tensid care este capabil să formeze un amestec lichid cu produsul periculos și cu solventul organic, dacă este prezent, la o temperatură de peste 70°C de preferință, la o temperatură peste 50°C.

5. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** gelul conține în greutate:

- 25 până la 80 % un produs periculos;
- 2 până la 15 % tensid;
- 2 până la 10 % agent de gelifiere;
- 3 până la 50 % solvent;
- eventual 2 până la 8 % de dispersant; și
- eventual 1 până la 25 % de agent de îngroșare secundar.

6. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** gelul are o viscozitate de 1000 până la 12000 cP.

7. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** gelul are o greutate specifică mai mare decât 1,05.

8. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** gelul are o diferență de fază (Φ) dintre tensiunea de forfecare controlată și tensiunea de forfecare rezultată în așa fel, încât $tg(\Phi)$ este mai mică sau egală cu 1,2.

9. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**

gelul are o spontaneitate mai mică decât 25.

10. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sacul cuprinde un oxid de polietilenă, un amidon nemodificat sau modificat, o alchil- sau o hidroxi alchilceluloză, o carboxialchilceluloză, un eter polivinilic, poli (2,4-dimetil-6-triazoliletilenă), acid poli (vinilsulfonic), o polianhidridă, o rășină ureo-formaldehidică cu greutate moleculară mică, un poliacrilat, un polimetacrilat sau un acid poliacrilic.

11. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sacul cuprinde un oxid de polietilenă care este polietilen-glicol; o hidroxi alchilceluloză care este hidroxi metil., hidroxi etil - sau hidroxi propil-celuloză; o carboxialchil-celuloză care este carboxi metil-celuloză; un polivinilieter care este polimetilvinilieter; sau un polimetacrilat care este poli (2-hidroxi etil metacrilat).

12. Sistem de containerizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sacul cuprinde un oxid de polietilenă, metilceluloză sau alcool polivinilic.

13. Sistem de containerizare, conform revendicărilor 1 și 2 **caracterizat prin aceea că** sacul cuprinde alcool polivinilic, care este acetat de polivinil hidrolizat sau alcoolizat 40 până la 100 %, de preferință 80 până la 99 %.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**
Examinator: **ing. Pușcaș Corina**