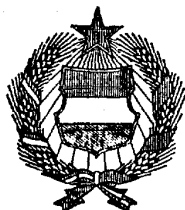


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLHMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

(13)

191 324 B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.:
A 01 N 25/28;
B 01 J 13/02

(21) 696/80

(22) A bejelentés napja: 80. 03. 25.

A bejelentés elsőbbsége:

(33) US

(32) 79. 03. 26.

(31) (023 566)

(41) (42) Közzététel napja: 85. 09. 30.

(45) A leírás megjelent: 89. 09. 29.



Feltaláló(k): (72)

BEESTMAN George Bernard, vegyész, St. Louis, Missouri, DEMING John
Miley, vegyész, Hazelwood, Missouri, US

Szabadalmaz: (73)

Monsanto Company, St. Louis,
Missouri, US

(54)

ELJÁRÁS VÍZZEL NEM ELEGYEDŐ ANYAGOK KAPSZULÁZÁSÁHOZ

(57) KIVONAT

Eljárás vízzel nem elegyedő anyagok, így acetanilid-, acetamid-, tiokarbamát-, triazin-, karbamid-, tiofoszforsav-észter- származékok aromás szénhidrogének, tiazol- és fenoxi-származékok kapszulázására oly módon, hogy a kapszulázni kívánt anyagot polikarbamidból álló kapszulaburokkal veszik körül.

Az eljárás során

– ligninszulfonsav-nátrium-, -kálium-, -magnézium-, -kalcium- vagy -ammóniumsót mint emulgeálószer tartalmazó vizes közeget készítenek,

– a vizes közegben vízzel nem elegyedő anyagban oldott polimetilén-polifenil-izocianátot emulgeálnak,

– a kapott, a vizes fázisban a vízzel nem elegyedő közeg cseppecskéit tartalmazó emulzióhoz kevertetés közben valamely többértékű amin adnak,

– az eljárás során a kapszulázni kívánt vízzel nem elegyedő anyag koncentrációja 480 és 700 g/l között, a polimetilén-polifenil-izocianát mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 3,5 t.% és 21,0 t.% között, a többértékű amin mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 1,5 t.% és 9,0 t.% között, és az emulgeálószer mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 0,5 t.% és 15 t.% között van.

A találmány vízzel nem elegyedő anyagot tartalmazó mikrokapszulák előállítására vonatkozik. Az eljárás során a vízzel nem elegyedő kapszulázni kívánt anyagban polimetilén-polifenil-izocianátot oldunk. Ezt az oldatot hozzáadjuk emulgeálószer, például valamely ligninszulfonátsót tartalmazó vizes közeghez. Az így nyert emulzióhoz polifunkciós (több aminos csoportot tartalmazó) aminot adunk. Ekkor az amin és a polimetilén-polifenil-izocianát reakcióba lép egymással, és a reakcióban keletkező, olajokban oldhatatlan polikarbamid-származék a vizes és olajos közeg határfelületén, a vízzel nem elegyedő anyag cseppecskéi körül kialakítja a mikrokapszulák burkát. Ily módon tetszés szerinti méretű mikrokapszulákat állíthatunk elő, például 1 μm és 100 μm közötti méretűeket, előnyösen 1 μm és 50 μm közötti átmérőjűeket.

Az ilyen kapszulákat sokféleképpen felhasználhatjuk, tartalmazhatnak például színezékeket, tintákat, kémiai reagenseket, gyógyszer-hatóanyagokat, izesítő anyagokat, peszticid (rovar- és/vagy féregirtó) vagy herbicid (gyomirtó) hatóanyagokat. A találmány szerinti eljárással bármely olyan folyékony halmazállapotú, olajos, megolvasható szilárd vagy valamely oldószerben feloldható anyagot bekapcsolódhatunk, amelyben a polimetilén-polifenil-izocianát oldható, és amely az említett izocianáttal nem reagál. A kapszulázás után a bekapcsolódott folyadék, vagy más anyag változatlan marad mindaddig, míg valamely mesterséges úton, például szétörés, szétzúzás, megolvasztás, feloldás útján el nem távolítjuk a kapszula burkát, és így bekapcsolódott anyag fel nem szabadul, vagy pedig addig, míg megfelelő körülmények között a bekapcsolódott anyag ki nem diffundál a kapszulából.

A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas igen kicsiny méretű, herbicid hatóanyagokat tartalmazó, vizes szuszpenzió formájában felhasznált mikrokapszulák előállítására.

A peszticid vagy herbicid hatóanyagot tartalmazó mikrokapszulák vizes diszperziói különösen alkalmasak olyan peszticid vagy herbicid készítmények előállítására, melyekből a hatóanyag szabályozott módon szabadul fel. Az ilyen diszperziókat vízzel vagy valamely folyékony műtrágyával hígíthatjuk, és a szokásos készülékekkel permetezhetjük, ezáltal a peszticid vagy herbicid hatóanyagot egyenletesen tudjuk elosztani a védeni kívánt területen. A készítményekhez hozzáadhatunk különféle adalékanyagokat is, például filmképző szereket, amelyek segítségével a mikrokapszulák jobban hozzátapadnak a növények levélzetéhez. Egyes esetekben a bekapcsolódott peszticid és herbicid hatóanyagok kisebb mértékű toxicitást mutatnak, és hatásuk hosszabb.

A kapszulázásra számos módszer ismeretes a szakirodalomból. Az egyik ilyen „egyszerű konzerválás (cseppképződés)” néven ismert módszer lényege az, hogy valamely polimer oldatához olyan kicsapószer adnak, amely csökkenti a polimer oldhatóságát az adott oldószerben (ilyen kicsapószer lehet például valamely só, vagy a polimer nem oldó szer), és ekkor az oldatból polimer válik ki. Ilyen eljárásokat és az eljárásokban alkalmazható, kapszulaburok képzésére alkalmas vegyületeket ismertet például a 2 800 458

számú (hidrofil kolloidok); a 3 069 370 számú, és a 3 116 216 számú (polimer zein); a 3 137 631 számú (denaturált fehérjék); a 3 418 250 számú (hidrofób, főre lágyuló gyanták) amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás és más leírások.

Egy másik mikrokapszulázási eljárás in situ végzett határfelületi kondenzáció-polimerizáción alapul. Az 1 371 179 számú nagy-britanniai szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban peszticid hatóanyagot és polimetilén-polifenil-izocianátot, vagy valamely toluoldiizocianát-monomert tartalmazó szerves közeget vizes közegben emulgeálnak. A kapszulák falát úgy alakítják ki, hogy az emulziót melegeítik, a magas hőmérsékleten az izocianát monomerek a határfelületen részben aminokká hidrolizálnak, és az így keletkezett aminok reagálnak a változatlan izocianát monomerekkel, így képződik a mikrokapszulák polikarbamid fala. E módszernek az a hátránya, hogy a monomerek tovább reagálhatnak, még a termék becsomagolása után is. Ha ugyanis a mikrokapszulázás során nem reagált el az összes jelenlévő monomer izocianát, akkor ez a szén-dioxid felszabadulása mellett tovább hidrolizálhat, és így a becsomagolt készítményben túlnyomás léphet fel.

Ismeretesek különféle, határfelületi kondenzáció útján végrehajtott kapszulázási eljárások is, ezekben a reakciópartnerek közvetlenül hatnak egymásra. Ezen eljárások között vannak olyanok is, amelyekben a kapszulák falát különféle polimer anyagok alkotják. Sok olyan reakció ismert, amelyben a kapszula falát alkotó anyag valamely, legalább kétértékű amin és valamely más, alkalmas reagens, például polikarbamidok előállításához valamely kétértékű vagy többértékű izocianát egymásra hatása útján keletkezik. A fenti eljárásokban legáltalánosabban a két primer aminos csoportot tartalmazó etilén-diamint használják. Példaképpen megemlíthetjük a határfelületi kondenzáció útján végrehajtott kapszulázási eljárást ismertető 3 577 515 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírást.

A 3 577 515 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett folytonos közeget, vagy szakaszos módszer szerint két, egymást kiegészítő reagensből indulnak ki (első reagens és második reagens). E két reagens nem ugyanabban a fázisban (közegeben) van jelen, így a két reagens a cseppecskéi határfelületén reagál, és így keletkeznek a bekapcsolódott cseppecskék. Sokféle polikondenzációs reakciót felhasználhatunk a fenti eljárásban, alkalmazhatunk sok olyan reagens-párt, amelyek a megfelelő hordozó közegek határfelületén egymással kondenzációba tudnak lépni, és a folyadékok határfelületén szilárd filmréteget tudnak képezni. A keletkezett kapszulaburok anyaga lehet valamely poliamid, poliszulfonamid, poliészter, polikarbonát, poliuretán, polikarbamid, vagy valamely más, ugyanazon fázisban, vagy nem ugyanazon fázisban jelenlévő reagensekből keletkező megfelelő kondenzációs kopolimer. A fenti szabadalmi leírás ismerteti olyan polikarbamid-típusú kapszulaburok előállítását, amely akkor keletkezik, ha a vizes fázisban diaminok vagy poliaminok (például etilén-diamin, fenilén-diamin, diamino-toluol, hexametilén-diamin), a szerves vagy olajos fázisban pedig

diizocianátok vagy poliizocianátok (például diizocianáto-toluol, hexametilén-diizocianát vagy polimetilén-polifenil-izocianát) van jelen. A 3 577 515 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás gyakorlata szerint az a folyadékfázis lesz a folytonos folyadékfázis, amely nagyobb mennyiségben van jelen. Így, ha például olajos anyagot tartalmazó mikrokapszulákat akarunk előállítani, akkor a vizes fázis lesz a folytonos folyadékfázis, míg ha víztartalmú anyagot tartalmazó mikrokapszulákat készítünk, akkor az olajos fázis lesz a folytonos folyadékfázis.

Habár az irodalomból számos olyan módszer ismeretes, amelyekkel mikrokapszulázott peszticid vagy herbicid hatóanyagot tartalmazó készítményeket lehet előállítani, a korábban leírt módszereknek különféle hátrányai vannak. Az 1 371 179 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás szerinti, in situ határfelületi polimerizációs eljárással készített kapszulázott készítményt például utókezelésnek kell alávetni, hogy ezzel meg lehessen akadályozni a további szén-dioxid fejlődést és a túl nagy mértékű zsugorodást. Ezért az ezen módszerrel készült végtermék önköltsége magas. Sok kapszulázási eljárás esetében a bekapszulázott anyagot el kell különíteni a kapszulázáshoz használt közegtől. Az elkülönítési műveletben a kapszulák fala nagy nyomásnak és feszültségnek van kitéve, ezért a kapszulák fala megrepedhet, és így a bekapszulázott anyag egy része elvész. Az említett korábbi kapszulázási módszerek gyakorlati értéke más szempontból is csekély. A kísérletek azt mutatták, hogy nehéz meghatározott formájú kapszulákat előállítani, és fennáll az a veszély is, hogy a már kialakult kapszulák elvesztik meghatározott formájukat, és heterogén tömeggé állnak össze. A korábban ismertetett módszerekkel előállított kapszulák méret- és formaazonosságát ugyancsak nehéz ellenőrizni. E módszerek esetében a termékek a teljes elegyhez viszonyított koncentrációja gyakran lényegesen kisebb a kívántnál.

A találmány tárgya új, javított, gyors és hatékony kapszulázási eljárás, amelynek alkalmazása esetében nem szükséges a bekapszulázott anyagot elkülöníteni a folytonos fázis anyagától. A találmány szerinti eljárás kivitelezéséhez továbbá nincs szükség jó oldóképességű oldószer alkalmazására, így az energia, a csomagolás és a szükséges berendezés költségei kisebbek. Ezenkívül a találmány szerinti vizes herbicid és peszticid készítményeket közvetlenül kombinálhatjuk más, vizes peszticid készítményekkel.

A találmány szerinti eljárás megkülönböztethető vonása, hogy emulgeálószerként ligninszulfonátot, és különösen ligninszulfonátsót, például -nátriumsót, -káliumsót, -magnéziumsót, -kalciumsót vagy -ammóniumsót használunk. Így olyan emulziókat készíthetünk, amelynek vízzel nem elegyedő fázisában a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag igen magas koncentrációban van jelen. A kapszulázni kívánt anyag koncentrációja a vízzel nem elegyedő fázisban általában nagyobb, mint 480 g/liter. A fent említett emulgeálószer használata esetében a kész mikrokapszulákat az eredeti vizes oldatban tárolhatjuk, tehát nem kell a mikrokapszulákat az eredeti vizes közegből külön műveletben elkülöníteni. Ezenkívül a találmány szerinti kész mikrokapszulák

nem tömörödnek, és a kapszulákat tartalmazó vizes elegy sem hosszabb tárolás során, sem rövid ideig tartó hőkezelés során nem tömörödik össze.

A találmány szerinti eljárással különösen előnyösen kapszulázhatunk herbicid hatóanyagokat, és különösen acetanilid- és tiokarbamat-típusú herbicid hatóanyagokat, mint például alaklór, butaklór, propaklór, triallátot, diallátot. Kísérleteink azt mutatják, hogy a herbicid hatóanyagok víz/olaj emulziójában szokásosan alkalmazott emulgeálószeres használatával nem lehet a mikrokapszulázáshoz szükséges mértékben stabil emulziókat előállítani, ha a herbicid hatóanyag a kívánt magas koncentrációban van jelen, és nem lehet elkerülni, hogy az olajos-vizes elegy az amin hozzáadásakor meg ne szilárduljon. Ezenkívül, ha valamely acetanilid- vagy tiokarbamat-típusú herbicid hatóanyagot tömény oldatból (480–600 g/liter) akarunk bekapszulázni, akkor a korábban leírt határfelületi polimerizációs módszerek, például a 3 577 515 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett módszer alkalmazásával nem lehet kielégítő minőségű készítményt nyerni, egyrészt a herbicid hatóanyag kristálynövekedése, másrészt a kész szuszpenzió összetömörödése és megszilárdulása miatt. Úgy véljük, hogy a herbicid hatóanyag vagy azért kristályosodik ki az elegyből, mert a kapszulázás nem ment végbe tökéletesen, vagy pedig azért, mert a polimer kapszulaburkon keresztül kismennyiségű herbicid hatóanyag kijut a kapszulából. Ez különösen súlyos problémát jelent az acetanilid-típusú herbicid hatóanyagok esetében.

A hatóanyag kikristályosodása azért nagyon kedvezőtlen, mert ha bekövetkezik, akkor a készítményt nem használhatjuk fel közvetlenül, hanem a mikrokapszulákat el kell különíteni a vizes oldattól, vízben újra fel kell őket szuszpendálnunk, majd így permetezhetjük ki őket a herbicid készítmények és műtrágya kipermetezésére a mezőgazdaságban általában használt permetezőkészülékekkel.

A fentieknek megfelelően a találmány tárgya előnyösen 480 g/liternél magasabb koncentrációban jelenlévő acetanilid-típusú herbicid hatóanyag, például alaklór, propaklór, butaklór vagy tiokarbamat típusú herbicid hatóanyag, például diallát, triallát kapszulázására oly módon, hogy a hatóanyagot polikarbamid típusú burok veszi körül, és a kész mikrokapszulák az eredeti vizes oldatban vannak szuszpendálva. A mikrokapszula-szuszpenziót hosszú időn át tárolhatjuk, vagy rövid ideig magas hőmérséklet hatásának is kitéhetjük, anélkül, hogy a vizes, kapszulázott anyag összetömörödne, vagy a herbicid hatóanyag kikristályosodna.

A találmány tárgya eljárás vízzel nem elegyedő anyagok, így acetanilid-, acetamid-, tiokarbamat-, triazin-, karbamid-, tiofoszforsav-észter-származékok, aromás szénhidrogének, tiazol- és fenoxi-származékok kapszulázására oly módon, hogy a kapszulázni kívánt anyagot polikarbamidból álló kapszulaburokkal veszük körül. A találmány értelmében

a) ligninszulfonsav-, nátrium-, -kálium-, -magnézium-, -kalcium- vagy -ammóniumsót mint emulgeálószerként tartalmazó vizes közeget készítünk,

b) a vizes közegben a vízzel nem elegyedő anyagban

oldott polimetilén-polifenil-izocianátot emulgeáljuk, c) a kapott, a vizes fázisban a vízzel nem elegyedő közeg cseppecskéit tartalmazó emulzióhoz kevertetés közben többértékű amint adunk,

és az eljárás során a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag koncentrációja 480 és 700 g/l között, a polimetilén-polifenil-izocianát mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 3,5 t.% és 21,0 t.% között, a többértékű amin mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 1,5 t.% és 9,0 t.% között, és az emulgeálószer mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 0,5 t.% és 15 t.% között van.

A fenti anyagok, amelyeket kapszulázni kívánunk, célszerűen olyan folyadék, olaj-alakú vagy megolvasztható szilárd anyagok, vagy valamely oldószerben feloldható anyagok, amelyekben a polimetilén-polifenil-izocianát oldódik, és nem reagál velük. Ilyen, vízzel nem elegyedő anyagok lehetnek például herbicid hatóanyagok, mint például az α -klór-2',6'-dietil-N-(metoximetil)-acetanilid (közismert néven: alaklór), N-(butoxi-metil)- α -klór-2',6'-dietil-acetanilid (közismert néven: butaklór), α -klór-N-izopropil-acetanilid (közismert néven: propaklór), 2'-metil-6'-etil-N-(1-metoxiprop-2-il)-2-klór-acetanilid (közismert néven: metaklór), S-(2,3,3-triklór-allyl)-diizopropil-tiokarbamat (közismert néven: triallát), α,α,α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidin (közismert néven: trifluralin), 2-klór-4-(etil-amino)-5-(izopropil-amino)-1,3,5-triazin (közismert néven: atrazin), 2-klór-4,6-bisz(etil-amino)-s-triazin (közismert néven: simazin), 4-amino-6-(1,1-dimetil-etil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on (közismert néven: metribuzin), N-(3,4-diklór-fenil)-N'-metoxi-N-metil-karbamid (közismert néven: linuron); rovarirtószer, mint pl. metil-paration, etil-paration, piretrin vagy piretroidok (például Permetrin vagy fenvalerát), továbbá szerves oldószer, mint például xilol vagy monoklór-benzol.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös kivitelezési változata szerint herbicid hatóanyagot és különösen acetanilid vagy tiokarbamat típusú herbicid hatóanyagot és még különösképpen alaklort, butaklort, propaklort, triallatot vagy diallatot kapszulázunk.

A találmány szerinti eljárással kapszulázott anyag állhat nemcsak egyféle, hanem többféle, vízzel nem elegyedő anyagból is. Így például alkalmazhatunk vízzel nem elegyedő keveréket, mint például hatékony herbicid hatóanyagnak más, hatékony herbicid hatóanyaggal képzett keverékét, vagy hatékony herbicid hatóanyagnak és hatékony rovarirtószernek a keverékét. A találmány szerinti eljárással kapszulázhatunk olyan, vízzel nem elegyedő anyagot is, amely a hatóanyagból és biológiailag hatástalan anyagból, pl. oldószerből vagy segédanyagból áll.

A találmány szerinti eljárás során alkalmazott, vízzel nem elegyedő, vagyis szerves fázis a kapszulázni kívánt anyagból és polimetilén-polifenil-izocianátból áll. A kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag így egyben a polimetilén-polifenil-izocianát oldószeréül is szolgál, és így nincs szükség további, vízzel nem elegyedő szerves oldószerre, és ez ugyanakkor azt is eredményezi, hogy a kész, kapszulázott termékben nagy lehet a kapszulázni kívánt anyag koncentrációja. A vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt any-

got és a polimetilén-polifenil-izocianátot egyszerre előre összekeverve adjuk hozzá a vizes oldathoz, vagyis először összekeverjük a vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyagot és a polimetilén-polifenil-izocianátot, majd az így nyert homogén, vízzel nem elegyedő fázist a vizes oldathoz adva készítjük el az emulziót.

A vízzel nem elegyedő fázisban a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag koncentrációjának legalább 480 g/liternek kell lennie. Ez azonban semmiképpen sem jelenti a felső koncentrációhatárt, alkalmazhatunk ennél nagyobb mennyiséget is. A szakemberek számára nyilvánvaló, hogy ha a vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyagot túl nagy koncentrációban alkalmazzuk, akkor nagyon sűrű mikrokapszula-szuszenziót nyerünk. Általában a készítmény 1 liter térfogatú mennyiségében 480–700 gramm vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyag van jelen. Előnyösen 480 g és 600 g közötti koncentrációt választunk.

A találmány szerinti eljárásban izocianátként polimetilén-polifenil-izocianátot használunk. A következő, kereskedelembe kapható polimetilén-polifenil-izocianát-készítményeket alkalmazhatjuk: PAPI® PAPI-135® (az Upjohn Co. védjegyes termékei) és MondurMR® (a Mobay Chemical Company védjegyes terméke).

A találmány szerinti eljárásban olyan többértékű aminokat használhatunk, amelyek képesek arra, hogy a polimetilén-polifenil-izocianáttal reakcióba lépve kialakítsák a kapszulák polikarbamidból álló falát. Az alkalmazott többértékű aminoknak vízzoldhatónak kell lenniük, vagy vízzoldható sóik formájában kell őket alkalmaznunk. Számos ilyen többértékű amin közül választhatunk. A találmány szerinti eljárásban használhatjuk például az alább felsorolt többértékű aminokat (a felhasználható többértékű aminok köre természetesen nem korlátozódik az itt felsoroltakra): etilén-diamin, propilén-diamin, izopropilén-diamin, hexametilén-diamin, diamino-toluol, etén-diamin, trietilén-tetramin, tetraetilén-pentamin, pentaetilén-hexamín, dietilén-triamin, bisz-hexametilén-triamin. Ezen aminokat használhatjuk önmagukban, vagy egymással, és előnyösen hexametilén-diaminnal együtt. A találmány szerinti eljárásban előnyösen hexametilén-diamint (1,6-diamino-hexánt) használunk.

A polimetilén-polifenil-izocianát és a többértékű amin reakciójában kialakul a polikarbamid, amely a vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyag cseppecskéi körül kialakítja a kapszulák burkát. A találmány szerinti eljárásban előállított mikrokapszulák falának a súlya a vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyag tömegének 5% és 30% közötti részét teszi ki, részaránya előnyösen 20%, és még előnyösebben 10%.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott polimetilén-polifenil-izocianát és többértékű amin mennyiségét a kapszulaburok relatív mennyisége szabja meg. Általában a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag tömeget számítva 3,5 t.% és 21,0 t.% közötti mennyiségű polimetilén-polifenil-izocianátot és 1,5 t.% és 9,0 t.% közötti mennyiségű amint használunk. Előnyösen 5,6 t.% és 13,9 t.% közötti mennyiségű polimetilén-polifenil-izocianátot és 2,4 t.% és 6,1 t.% kö-

zötti mennyiségű amint és még előnyösebben 7,0 t.% polimetilén-polifenil-izocianátot és 3,0 t.% amint használunk. Habár itt a többértékű amint a polimetilén-polifenil-izocianáttal sztochiometrikus mennyiségben alkalmazzuk, nyilvánvaló, hogy használhatunk ennél nagyobb mennyiségű amint is, anélkül, hogy eltérnénk a találmány szellemétől.

A találmány szerinti eljárásban használt emulgeálószer, amelyek a találmány szerinti eljárás szempontjából döntő jelentőségűek, ligninszulfonát-sók, például nátrium-, kálium-, magnézium-, kalcium- vagy ammóniumsók. A gyakorlatban általában előnyösen nátrium-ligninszulfonátot használunk emulgeálószerként. Használhatunk bármely olyan, a kereskedelemben kapható ilyen típusú emulgeálószer, amely nem tartalmaz további felületaktív anyagot, ezek közül sokat leír McCutcheon a Detergents and Emulsifiers (Detergensok és emulgeálószer) című művében (North American Edition, 1978, McCutcheon Div., MC Publishing Co., Glen Rock, N. J.). Megemlítjük a következő, a kereskedelemben kapható emulgeálószerkeket: Treax[®], LTS, LTK, LTM, kálium-, magnézium- vagy nátrium-ligninszulfonát (50%-os vizes oldatok), Scott Paper Co., Fores Chemical Products; Marasperse CR[®] és Marasperse CBOS-3[®], nátrium-ligninszulfonát, American Can. Co.; Polyfon O[®], Polyfon T[®], Reax 88B[®], Reax 85B[®], nátrium-ligninszulfonátok, továbbá Reax C-21[®], kalcium-ligninszulfonát, Westvaco Polychemicals.

Az emulgeálószer mennyisége a vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyag tömegére számítva 0,5 t.% és 15 t.% között, és előnyösen 2 t.% és 6 t.% között van. Az emulgeálószerként alkalmazott nátrium-ligninszulfonátot a vízzel nem elegyedő, kapszulázni kívánt anyagra számított 2 t.%-nyi mennyiségben alkalmazzuk. Használhatunk ennél nagyobb mennyiséget is, a nagyobb mennyiségű emulgeálószer jelenléte azonban már nem javítja a diszpergálhatóságot.

A találmány szerinti eljárással nyert mikrokapszulák nem igényelnek semmiféle további kezelést, így nem kell őket elkülönítenünk a vizes oldattól, hanem közvetlenül felhasználhatjuk a szuszpenziót, például összekeverhetjük folyékony műtrágyákkal, rovarirtószerekkel, és az így nyert elegyeket kényelmesen felhasználhatjuk mezőgazdasági célokra. Általában célszerű, hogy a kapszulázott, vízzel nem elegyedő anyagot tartalmazó mikrokapszulák vizes szuszpenzióját palackokba vagy konzervdobozokba töltsük, és ilyenkor kívánatos lehet, hogy a készítményhez megfelelő adalékanyagokat is adjunk. Ilyen a készítményhez adható adalékanyagok például a sűrűsítőanyagok, csíraölő, felületaktív, diszpergálást elősegítő anyagok, sók, fagyásgátló anyagok, ezek növelik a készítmény stabilitását, és könnyebbé teszik a felhasználását.

A találmány szerinti eljárást kielégítő módon végre lehet hajtani, és a kívánt anyagot kapszulázni lehet anélkül, hogy a közeg pH-ját valamely adott értékre állítanánk. Más szóval, a kapszulázási eljárás során nem szükséges a közeg pH-ját beállítani. Ha a kész,

mikrokapszulákat tartalmazó készítmény pH-ját valamely megadott értékre kell állítani, például ha a kész mikrokapszulákat tartalmazó szuszpenziót herbicid vagy peszticid hatóanyagokkal kombináljuk, akkor használhatunk valamely szokásos, savas vagy bázikus reagenst, például sósavat, nátrium-hidroxidot, nátrium-karbonátot, nátrium-hidrogén-karbonátot.

A találmány szerinti eljárás kivitelezése során a közeg hőmérsékletét a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag olvadáspontja feletti értéken kell tartanunk, viszont alacsonyabban annál a hőmérsékletnél, amelyen a polimer szerkezetű kapszulaburok már jelentős mértékben kezd hidrolizálni. Ha például valamely folyékony szerves oldószert kívánunk bekapszulázni, akkor az eljárást szobahőmérsékleten végezzük; ha viszont valamely szilárd halmazállapotú herbicid hatóanyagot akarunk bekapszulázni, akkor ezt a herbicid hatóanyagot fel kell melegítenünk, hogy megolvadjon. Például az alaklór nevű herbicid hatóanyag olvadáspontja 39,5–41,5 °C, ennek megfelelően a kapszulázást 41,5 °C fölötti hőmérsékleten kell végeznünk. Általában nem célszerű a kapszulázást 80 °C fölötti hőmérsékleten végezni, mert ennél magasabb hőmérsékleten a polimer izocianát monomerje már gyorsan elhidrolizál, és így a kapszulaburok anyagának egy része károsodhat.

Ahhoz, hogy a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag cseppecskéit emulgeáljuk a vizes közegben, megfelelően kell kevernünk az elegyet. Az elegyet keverhetjük bármely olyan keverővel, amely megfelelően nagy fordulatszámon működtetve kellően nagy mértékű örvénylést biztosít.

A kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag cseppecskéi és a vizes közeg határfelületén a kívánt kondenzációs reakció nagyon gyorsan lejártszódik, néhány perc alatt teljesen végbemegy, és ezáltal kialakul a kapszula polikarbamid burka, magába zárva a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyagot. Ezzel kész az azonnal felhasználható, a kapszulákat vizes szuszpenzió formájában tartalmazó készítmény.

A találmány szerinti mikrokapszulák átmérője 1 µm és 100 µm között van. Általában célszerű minél kisebb méretű kapszulákat előállítani. Az optimális mérettartomány 1 µm és 10 µm között van. Egy készítmény készítéséhez kielégítő, ha a kapszulák átmérője 5 µm és 50 µm között változik.

A részecskék mérete az emulgeálószerrel és a keveréstől függ. A mikrokapszulák méretét kényelmesen befolyásolhatjuk a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag cseppecskéit a vizes közegben diszpergáló keverő fordulatszámának változtatásával. Minél gyorsabban forog a keverő, annál kisebb méretű kapszulákat nyerünk.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban a találmány oltalmi körének szűkítése nélkül, példákkal szemléltetjük. Az egyes mikrokapszulák mérete tárolás során nem változott, és a vizes szuszpenzióból a herbicid hatóanyag nem kristályosodott ki.

Az alábbi táblázatokban a „százalék” mindig tömeg %-ot jelent.

1. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
triállát, technikai (96 t.-%os)	30,5	200,0
PAPI-135 [®] (M = 340–380)	2,7	13,9
40 t.-%os hexametilén-diamin	3,0	15,1
Reax 88 B [®]	0,8	4,0
ammónium-szulfát	26,1	132,0
víz	27,9	141,3
Összesen:	100,0	506,3

200 g technikai minőségű triállát és 13,9 g PAPI-135[®] keverékét 4,0 g Reax 88-B[®] nátrium-ligninszulfonát 141,3 g vízzel készült oldatában emulgeáljuk. A triállát és a PAPI-135[®] keverékét, valamint az emulgeálószerként nátrium-ligninszulfonátot tartalmazó vizes oldatot 50 °C hőmérsékleten tartjuk. Az emulzió készítéséhez Waring-keverőkészüléket használunk. Ezután 15,1 g 40 t.-%os hexametilén-diamint adunk az elegyhez. 20 perc kevertetés után az elegyhez hozzáadunk 132,0 g ammónium-szulfátot, és a kész készítményt palackozzuk. Az ily módon előállított kapszulák átmérője 1 µm és 10 µm közé esik. Az ily módon nyert készítményben literenként 500 g technikai triállát van, bekapcsolódott formában.

2. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór, technikai (91 t.-%os)	49,2	200,0
PAPI [®]	3,7	15,0
35 t.-%os hexametilén-diamin	4,9	20,0
Reax 88 B [®]	0,9	3,8
víz	41,3	168,0
Összesen:	100,0	406,8

200 g technikai minőségű alaklór és 15,0 g PAPI[®] 50 °C hőmérsékleten tartott elegyét hozzáadjuk 3,0 g Reax 88 B[®] nátrium-ligninszulfonát 168,0 g vízzel készült oldatához. Az emulzió készítéséhez egy Brinkman Polytron homogenizátort használunk, (a nagy fordulatszámú keverés következtében az emulziót tartalmazó edényben a hőmérséklet 60 °C-ra emelkedik). A kész emulzióhoz hozzáadunk 20,0 g 35 t.-%os hexametilén-diamint. Az ily módon előállított készítmény literenként 527 g technikai minőségű alaklór tartalmaz, kapszulázott formában. A kapszulák mérete: átmérő 1 µm és 10 µm között. Állás közben a készítmény térfogatának körülbelül 20%-át kitevő folyadékréteg különül el, amely azonban enyhe rázásra eltűnik.

3. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór, technikai (91 t.-%os)	49,0	200,0
PAPI [®]	3,7	15,0
40 t.-%os hexametilén-diamin	4,0	16,5
Reax 88 B [®]	0,9	3,8
víz	38,2	155,9
etilénlglikol	4,2	17,1
Összesen:	100,0	408,3

200 g technikai minőségű alaklór és 15,0 g PAPI[®] 50 °C hőmérsékleten tartott elegyét hozzáadjuk 3,8 g Reax 88 B[®] 155,9 vízzel készült szobahőmérsékletű oldatához, és Waring-keverőkészülékkel nagy fordulatszámon kevertetve emulziót készítünk. Utána a kevertetés fordulatszámát csökkentve az elegyhez hozzáadunk 16,5 g 40 t.-%os hexametilén-diamint. További 20 perces kevertetés után az elegyhez 17,1 g etilénlglikolt adunk, majd palackozzuk. Ha a készítményt állni hagyjuk, akkor folyadékréteg válik el belőle, de ez lassú kevertetés hatására eltűnik. A készítményt egy 325 mesh jelzésű szitán (nyílásméret: 45 µm) áteresztve csak nyomokban találunk 45 µm-nél nagyobb átmérőjű részecskéket.

Mindenben a 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy Reax 88 B[®] helyett más nátrium-ligninszulfonát típusú emulgeálószerket használunk, ezek az alábbiak: Reax 85 A[®] (Westvaco), Reax C-21[®], Marasperse CB[®] (Westvaco), Polyfon H[®] (Westvaco), Polyfon O[®], Polyfon T[®], Reax 84A (Westvaco) és Marasperse CBOS-3[®].

4. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
propaklór, technikai (96,6 t.-%os)	46,4	100,0
PAPI [®]	3,5	7,5
35,8 t.-%os hexametilén-diamin	4,3	9,3
Reax 88B [®]	0,9	2,0
víz	44,9	96,6
Összesen:	100,0	215,4

Valamennyi összetevőt és a Waring keverőkészülék keverőedényeit 70 °C hőmérsékleten tartjuk. 100 g technikai minőségű (96,6 t.-%os) propaklór és 7,5 g PAPI[®] elegyét 2,0 g Reax 88 B[®] nátrium-ligninszulfonát 96,6 g vízzel készült oldatában emulgeáljuk egy nagy fordulatszámú működtetett Waring keverőkészülékben. Utána a kevertetés sebességét csökkentjük, az elegyhez hozzáadunk 9,3 g 35,8 t.-%os hexametilén-diamint. Ily módon 1–60 µm közötti átmérőjű kapszulákat nyerünk, a kapszulák többségének a mérete 1–20 µm közötti.

5. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
butaklór, technikai (90 t.%-os)	50,8	100,0
PAPI®	3,8	7,5
35,8 t.%-os hexametilén-diamin	4,7	9,3
Reax 88 B®	1,0	2,0
víz	39,7	77,9
Összesen:	100,0	196,7

100 g technikai minőségű butaklór (90 t.%-os) és 7,5 g PAPI® szobahőmérsékleten tartott elegyét 2,0 g Reax 88 B® 152,4 g vízzel készült oldatában emulgeáljuk, nagy fordulatszámú keverő segítségével. Utána a kevertetés sebességének csökkentése után hozzáadunk 9,3 g 35,8 t.%-os hexametilén-diamint. Ily módon 1 µm és 30 µm közötti átmérőjű, gömbalakú és szabálytalan alakú részecskék keletkeznek, amelyek többsége az 1–20 µm közötti mérettartományba esik.

6. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór, technikai (90 t.%-os)	49,4	200,0
PAPI®	3,7	15,0
40 t.%-os hexametilén-diamin	4,1	16,7
Reax 88 B®	0,9	3,8
víz	37,7	152,4
etilén-glikol	4,2	17,1
Összesen:	100,0	405,0

A 2. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy az emulzió készítéséhez egy Ross Model 100L homogenizátort használunk, és a keverőedényt jeges fürdőbe helyezzük, hogy az elegy hőmérséklete ne haladja meg az 50 °C-ot. A teljes folyamat alatt nagy fordulatszámú kevertetést alkalmazunk. A végső, 20 perces kevertetés után, közvetlenül a palackozás előtt, az elegyhez hozzáadunk 17,1 g etilén-glikolt. Gyakorlatilag az összes keletkezett részecske átmérője 45 µm-nál kisebb; csak nyomnyi mennyiségű anyag nem megy át egy 325 mesh jelzésű szitán (legnagyobb nyílásméret: 45 µm).

7. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór, technikai (93 t.%-os)	45,5	200,0
PAPI-135®	3,2	13,9
70 t.%-os bisz-hexametilén-triamin	3,4	15,1
Reax 88 B®	0,9	4,0
nátrium-klorid	9,3	41,0
víz	37,7	166,1
Összesen:	100,0	440,1

200 g technikai minőségű alaklór és 13,9 g PAPI-135® elegyét 4,0 g Reax 88 B® jelű nátrium-ligninszulfonát 156,1 g vízzel készült oldatában emulgeáljuk 50 °C hőmérsékleten. Az emulgeálást egy Waring-keverővel végezzük, magas fordulatszám mellett. A fordulatszám csökkentése után az emulzióhoz hozzáadunk 15,1 g 70 t.%-os bisz-hexametilén-triamint, az elegyet további 20 percen át kevertetjük, hozzáadunk 41,0 g nátrium-kloridot, majd a kész terméket palackozzuk. Az így módon nyert mikrokapszulák zöme gömbalakú, kis része pedig szabálytalan alakú. Átmérőjük 1 µm és 15 µm között változik, és legnagyobb részük az 1 µm és 10 µm közötti mérettartományba esik.

8. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór, technikai (90 t.%-os)	47,8	200,0
Mondur MH®	3,6	15,0
40 t.%-os hexametilén-diamin	4,0	16,7
Reax 88 B®	0,9	3,8
víz	39,6	165,4
etilén-glikol	4,1	17,1
Összesen:	100,00	418,0

3,8 g Reax 88 B® 165,4 g vízzel készült, szobahőmérsékletű oldatához hozzáadjuk 200,0 g technikai minőségű (90 t.%-os) alaklór és 15,0 g Mondur MR® 50 °C hőmérsékletű elegyét, és egy Waring-keverővel, magas fordulatszámú emulziót készítünk. Utána a fordulatszámot csökkentjük, és az elegyhez hozzáadunk 16,7 g 40 t.%-os hexametilén-diamint. További 20 perces kevertetés után hozzáadjuk az etilén-glikolt. Az így módon nyert, szabálytalan alakú részecskék átmérője 1 µm és 20 µm között változik, zömükben az 1 µm és 10 µm közötti mérettartományba esnek.

9. példa

Összetevők	Százalék	Kilogramm
alaklór, technikai (90 t.%-os)	49,4	45,4
PAPI®	3,7	3,4
40 t.%-os hexametilén-diamin	4,4	4,1
Reax 88 B®	0,9	0,9
víz	37,4	34,3
etilén-glikol	4,2	3,9
Összesen:	100,0	92,0

Egy 208 liter térfogatú tartályba bemérünk 45,4 kg technikai minőségű (90 t.%-os) alaklór, és 60 °C hőmérsékleten feloldunk benne 3,4 kg PAPI®-t, a két anyagot egy Ross Model ME-105 keverővel homogenizáljuk. Ezután kevertetés nélkül az elegyhez hozzáadjuk 0,9 g Reax 88 B®, 34,3 kg vízzel készült oldatát, majd a Ross homogenizátor segítségével emulziót készítünk, és hozzáadunk 4,1 kg, 40 t.%-os hexametilén-diamint. 20 perces további kevertetés után

az elegyhez 3,9 kg etilén-glikolt adunk, majd a készterméket literes tartályokba letöltjük. Ily módon 1 µm és 60 µm közötti átmérőjű, zömükben gömbalakú részecskéket nyerünk, a részecskék legnagyobb része az 1 µm és 20 µm közötti mérettartományba esik.

10. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór, technikai (90 t.-%-os)	46,8	200,0
PAPI-135®	1,6	7,0
40 t.-%-os hexametilén-diamin	1,8	7,6
Reax 88 B®	0,9	3,8
víz	39,6	169,0
nátrium-klorid	9,3	39,7
Összesen:	100,0	427,1

A példában leírt összetételű készítmény valamennyi összetevőjét, kivéve a nátrium-kloridot és a 40 t.-%-os hexametilén-diamint, 50 °C hőmérsékleten tartjuk. 3,8 g Reax 88 B® 169,0 g vízzel készült oldatában egy nagy fordulatszámmal működtetett Waring-keverő segítségével 200 g technikai minőségű (90 t.-%-os) alaklór és 7,0 g PAPI-135® elegyét emulgeáljuk. Utána a keverőt annyira lelassítjuk, hogy csak gyengén keverje az elegyet, és az elegyhez hozzáadunk 7,6 g 40 t.-%-os hexametilén-diamint. További 20 perces kevertetés után a vizes közeg és a benne szuszpendált mikrokapszulák közötti sűrűségkülönbség kiegyenlítése céljából 39,7 g nátrium-kloridot adunk hozzá. Gömbalakú és szabálytalan alakú részecskék keletkeznek, átmérőjük általában 1 µm és 20 µm közé esik, de az elegy tartalmaz nagyobb részecskéket is, egészen a 80 µm-es átmérőig.

A 10. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy aminként dietilén-triamint, trietilén-tetramint, tetraetilén-pentamint vagy pentametilén-hexamint használunk önmagában, vagy hexametilén-diaminnal együtt. A felhasznált aminok mennyiségét és az adott esetben szükséges további víz mennyiségét az I. táblázatban adjuk meg.

I. táblázat

	40 t.-%-os hexametilén-diamin (gramm)	Dietilén- triamin (gramm)	Víz (gramm)
5	16,4 15,8 15,0 12,5 8,4 0	0,1 0,22 0,43 1,1 2,2 4,3	0 0,7 1,3 3,1 6,1 13,4
10			
15	16,4 15,8 15,0 12,5 8,4 0	0,1 0,24 0,48 1,2 2,4 4,8	0 0,7 1,2 3 5,9 13,9
20			
25	16,4 15,8 15,0 12,5 8,4 0	0,1 0,26 0,52 1,3 2,6 5,2	0 0,6 1,2 2,9 5,7 1,5
30			
35	16,4 15,8 15,0 12,5 8,4 0	0,1 0,28 0,55 1,4 2,8 5,5	0 0,7 1,2 2,8 5,5 11,2
40			
45			

11. példa

A 10. példában leírt módon járunk el, azzal az eltéréssel, hogy a PAPI® és a 40 t.-%-os hexametilén-diamin mennyiségét úgy változtatjuk, hogy a kapszulák fala anyagának a mennyisége a kapszulázott herbicid hatóanyagra számítva 6 t.-% és 30 t.-% között változzék:

A kapszulafal anyagának a tömege a herbicid hatóanyag tömegének százalékában

Gramm	6	7	8	9	10	11	12	15	20	30
PAPI®	8,3	9,8	11,2	12,5	13,9	15,3	16,7	20,9	27,8	41,7
40 t.-%-os hexametilén-diamin	9,1	10,6	12,1	13,6	15,0	16,6	18,2	22,8	30,0	45,3
víz	166,6	164,0	161,5	159,0	156,7	154,2	151,4	142,8	132,1	125,4

12. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
monoklór-benzol	52,2	200,0
PAPI®	3,6	13,9
40 t.%-os hexametilén-diamin	3,9	15,1
Reax 88 B®	1,0	4,0
víz	39,3	150,0
Összesen:	100,0	383,0

A példával egy szerves oldószer kapszulázását szemlélítjük. Az egyes összetevőket az 1. példában megadott sorrendben keverjük össze. A példa szerinti eljárás valamennyi műveletét szobahőmérsékleten végezzük. Az emulziót közepesen magas fordulatszámmal működtetett Waring-keverővel készítjük el, majd a keverőt lassú keverésre állítva adjuk a diamint az elegyhez. Az ily módon nyert mikrokapszulák átmérője 1 µm és 15 µm között változik.

13. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór (93 t.%-os)	33,8	1351,4
metribuzin (95 t.%-os)	11,0	440,6
PAPI-135®	3,1	124,6
40 t.%-os hexametilén-diamin	3,4	135,3
Reax 88 B®	0,9	35,8
nátrium-klorid	11,3	452,7
víz	36,5	1459,6
Összesen:	100,0	3975,0

35,8 g Reax 88 B® 1459,6 g vízzel készült, 50 °C hőmérsékletű oldatában egy szögletes keverőedényben, Polytron PT 1020 keverővel és Premier-diszperzátorral 1351,4 g alaklór, 440,6 g metribuzin és 124,6 g PAPI-135® 50 °C hőmérsékletű elegyét emulgeáljuk. Az emulzióhoz hozzáadunk 135,3 g 40 t.%-os hexametilén-diamint, és közvetlenül ezután a kevertetést leállítjuk. 10 perc múlva a szuszpenzióba beoldunk 452,7 g nátrium-kloridot, majd a készterméket palackozzuk. Az ily módon nyert gömbalakú mikrokapszulák átmérője 1 µm és 10 µm közé esik.

14. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alaklór (93 t.%-os)	32,0	1254,4
binuron (92 t.%-os)	12,0	469,2
PAPI-135®	3,1	119,8
40 t.%-os hexametilén-diamin	3,3	130,1
Reax 88 B®	0,9	34,5
nátrium-klorid	11,8	460,0
víz	36,9	1446,4
Összesen:	100,0	3914,4

Mindenben a 12. példában leírt módon járunk el. Az ily módon nyert gömbalakú mikrokapszulák átmérője 1 µm és 10 µm közé esik.

5

15. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
paration (98,5 t.%-os)	38,8	200,0
PAPI-135®	2,7	13,9
40 t.%-os hexametilén-diamin	2,9	15,1
Reax 88 B®	1,7	8,6
nátrium-nitrát	17,7	91,1
víz	36,2	187,0
Összesen:	100,0	515,7

Egy Waring-keverőkészülékben, Polytron PT 1020 keverő segítségével 8,6 g Reax B® jelű nátrium-ligninszulfonát 187,0 g vízzel készült, 50 °C hőmérsékletű oldatában 200,0 g paration és 13,9 g PAPI-135® 50 °C hőmérsékletű elegyét emulgeáljuk. Az emulzióhoz hozzáadunk 15,1 g 40 t.%-os hexametilén-diamint, és a Polytron keverőt leállítjuk. 5 perc múlva 9,1 g nátrium-nitrátot adunk az elegyhez, miközben lassan kevertetjük. Az ily módon nyert gömbalakú mikrokapszulák átmérője 1 µm és 10 µm közé esik.

30

16. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
2'-terc-butil-2-klór-N-(metoxi-metil)-6'-metil-acet-anilid (93 t.%-os)	45,75	304,00
PAPI-135	3,20	21,22
HMDA (43,26 t.%-os)	3,20	21,22
Reax 88 B	0,98	6,50
víz	38,77	257,66
NaCl	8,11	53,92
Összesen:	100,00	664,51

45

Az alábbi példában az 1. példában leírtak szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy a Waring-keverőkészülék mellett Brinkman Polytron PT-10-20-3500 homogenizátort is alkalmaztunk.

50

Az eljárás során a hőmérsékletet 50 °C-on tartottuk. 21,22 g PAPI-135-t tartalmazó 304,0 g fenti acetanilid herbicidet (93 t.%-os technikai minőségű) 257,66 g vízben emulgeálunk, mely 6,50 g Reax 88 B nátrium-ligninszulfonátot tartalmaz. Az emulgeáláshoz Waring-keverőkészüléket (közepes sebesség) és Brinkman Polytron PT-10-20-3500 homogenizátort (maximális sebesség) alkalmazunk. 20 perccel az emulzió kialakítása után 21,22 g HMDA-t adunk az emulzióhoz ellenáramban, a keverés megszüntetésével. 5 perc elteltével 53,92 g nátrium-kloridot adunk az elegyhez és Waring-keverő segítségével oldjuk. Ily módon 4–10 µm közötti méretű mikrokapszulákat állítunk elő, mely tárolás során stabil.

65

17. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
2-klór-N-(etoxi-metil)-6'-etil-o-aceto-toluidid (95,3 t.-%-os)	44,98	303,00
PAPI-135	3,14	21,15
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,14	21,15
Reax 88 B	0,96	6,48
víz	39,89	268,71
NaCl	7,88	53,12
Összesen:	100,00	673,61

A reakciót a 16. példában leírtakkal megegyező módon végezzük, azzal a különbséggel, hogy szobahőmérsékleten dolgozunk. Az egységes gömbalakú mikrokapszulák mérete 4–10 µm. A készítmény tárolás során stabil.

18. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
1-(1-ciklohexén-1-il)-3-(2-fluor-fenil)-1-metil-karbamid (95 t.-%-os)	44,03	304,00
PAPI-135	3,07	21,22
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,07	21,22
Reax 88 B	0,94	6,50
víz	39,14	270,24
NaCl	9,74	67,24
Összesen:	100,00	690,42

A reakció során a 16. példában leírtakkal egyező körülményeket alkalmazunk. Az előállított mikrokapszulák átmérője 4–15 µm. A készítmény tárolás során stabil.

19. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
2-klór-4-(trifluor-metil)-5-tiazol-karbonsav-(fenil-metil)-észter (98 t.-%-os)	39,08	304,00
PAPI-135	2,73	21,22
HMDA (43,26 t.-%-os)	2,73	21,22
Reax 88 B	0,84	6,50
víz	41,49	322,77
NaCl	13,14	101,20
Összesen:	100,00	777,91

Mindenben a 16. példában leírtak szerint járunk el, azonban a kiindulási anyagokat 60 °C hőmérsékleten reagáltatjuk.

A kapott mikrokapszulák nagy részének átmérője 4–10 µm. A készítmény tárolás során stabil.

20. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
5 alfa-klór-N-(2-metoxi-6-metil-fenil)-N-[(1-metil-etoxi)-metil]-acetamid (93 t.-%-os)	51,53	2063,0
PAPI-135	3,58	143,4
10 HMDA (40 t.-%-os)	3,89	155,8
Reax 88 B	1,03	41,3
víz	39,00	1561,2
NaCl	0,96	38,5
Összesen:	100,00	4003,2

15

A 16. példában megadottak szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy a Polytron-készülék mellett Premier-diszperzátort és négyszögletes rozsdamentes acéltartályt használunk. A kapott gömbalakú mikrokapszulák mérete 1–10 µm. A készítmény tárolás során stabil.

20

21. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
25 alfa-klór-N-(etoxi-metil)-N-[2-metil-6-(trifluor-metil)-fenil]-acetamid (92,4 t.-%-os)	42,58	266,66
PAPI-135	2,97	18,61
HMDA	2,97	18,61
Reax 88 B	0,85	5,33
30 víz	37,97	237,73
NaCl	12,65	79,24
Összesen:	100,00	626,18

40

A reakciót a 16. példában leírtak szerint végezzük. A kapott gömbalakú mikrokapszulák átmérője 4–10 µm. A készítmény a tárolás során stabil.

22. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
45 alfa-klór-N-metil-N-[2-metil-6-(3-metil-butoxi)-fenil]-acetamid (92,5 t.-%-os)	46,83	222,50
PAPI-135	3,27	15,53
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,27	15,53
Reax 88 B	1,00	4,76
50 víz	39,02	185,40
NaCl	6,60	31,38
Összesen:	100,00	475,10

60

A 16. példában leírtak szerint járunk el, azonban a reakciót szobahőmérsékleten végezzük. A gömbalakú mikrokapszulák legnagyobb részének átmérője 4–10 µm. A készítmény a tárolás során stabil.

65

23. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
alfa-klór-N-metil-N-(2-metil-6-propoxi-fenil)-acetamid (96,2 t.-%-os)	44,11	225,00
PAPI-135	3,08	15,71
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,08	15,71
Reax 88 B	0,94	4,81
víz	40,14	204,74
NaCl	8,65	44,12
Összesen:	100,00	510,09

A reakciót a 16. példában leírtak szerint végezzük. A gömbalakú mikrokapszulák legnagyobb részének átmérője 4–10 µm. A készítmény a tárolás során stabil.

24. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
N-(2-butoxi-6-metil-fenil)-alfa-klór-N-metil)-acetamid (92,2 t.-%-os)	47,93	225,00
PAPI-135	3,35	15,71
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,35	15,71
Reax 88 B	1,02	4,81
víz	39,31	184,54
NaCl	5,04	23,68
Összesen:	100,00	469,45

A 16. példában leírtak szerint járunk el, de a reakciót szobahőmérsékleten végezzük. A kapott gömbalakú mikrokapszulák legnagyobb részének átmérője 4–10 µm. A készítmény a tárolás során stabil.

25. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
(2,4-diklór-fenoxi)-ecetsav-izobutil-észter (76,4 t.-%-os)	50,96	200,00
PAPI	3,56	13,96
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,56	13,96
Reax 88 B	1,09	4,28
víz	29,04	113,96
NaCl	10,72	42,06
NaCl	10,72	42,06
CaCl ₂	1,07	4,21
Összesen:	100,00	392,43

A példa egy szerves sav (2,4-D) észterének mikrokapszulázását ismerteti. Ez a vegyület vízzoldhatóvá tehető aminosavakkal vagy ásványi kationokkal reagáltatva, vagy vízben oldhatatlanná szerves észterekkel végzett reakcióval. A készítmény a tárolás során stabil.

26. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
5 alaklór (92,4 t.-%-os)	30,22	120,88
propaklór (95,0 t.-%-os)	14,70	58,80
PAPI-135	3,10	12,40
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,10	12,40
Reax 88 B	1,00	4,00
10 víz	38,58	154,32
NaCl	9,30	37,20
Összesen:	100,00	400,00

15 A 16. példában leírtak szerint járunk el, de az emulziót kizárólag nagy fordulatszámmal működő Waring-keverőkészülékkel képezzük. A diamin hozzáadása után a fordulatszámot csökkentjük. A kiindulási anyagokat 60 °C hőmérsékleten alkalmazzuk. A készítmény a tárolás során stabil.

27. példa

Összetevők	Százalék	Gramm
25 alaklór (92,4 t.-%-os)	17,40	70,47
propaklór (95,0 t.-%-os)	28,25	114,41
xilol	6,20	25,11
30 PAPI-135	3,61	14,58
HMDA (43,26 t.-%-os)	3,61	14,58
Reax 88 B	1,00	4,05
víz	33,73	136,61
NaCl	6,20	25,11
35 Összesen:	100,00	405,00

40 A 26. példában megadottak szerint járunk el. A készítmény tárolás során stabil és nem érzékelhető az oldószer illata.

28. példa

Összetevők	Gramm
45 alaklór (95 t.-%-os)	200,00
1,6-dilizoeianato-hexán	12,55
2,4,6-triamino-pirimidin	2,84
50 1,6-hexametilén-diamin (50 t.%)	9,84
víz	37,98
NaCl	40,67
víz	145,09
55 Reax 88 B	4,25

60 Az olajos fázist Reax 88 B vizes oldatában emulgeáljuk, Waring-keverőkészülék alkalmazásával. Ehhez az emulzióhoz adjuk hozzá a vizes fázist, ellenáramú keverés közben. A keverést 10 percig folytatjuk, majd a szuszpenzióhoz hozzáadjuk a nátrium-kloridot a mikrokapszulák kialakítására.

65 Valamennyi kiindulási anyagot 50 °C hőmérsékleten alkalmazzuk. A végeredmény egységes, jól folyó folyadék. A gömbalakú mikrokapszulák átmérője

4–20 µm. Két héttel az előállítás után a készítményben csapadék vagy elválás nem volt megfigyelhető. A készítmény folyékony maradt, és enyhe rázás után könnyen önthető.

29. példa

A találmány szerinti eljárással kapszulázott alaklór, és a kapszulázatlan alaklór herbicid hatását össze-

5 hasonlítva kitűnik, hogy a fűfélékkel és széleslevelű gyomnövényekkel szemben a kétféle készítmény hatékonysága hasonló. A termények védeettsége ugyancsak hasonló a kétféle készítmény esetében, eltérés csak a gyapot esetében tapasztalható, a kapszulázott alaklór javára. A II. táblázatban összefoglaljuk azon eredményeinket, amelyeket 6 héttel a kapszulázott és kapszulázatlan alaklór három különböző dóziséval végzett kezelés után nyertünk, Braziliában, a szokásos mezőgazdasági körülmények között.

II. táblázat

Herbicid hatóanyag	kg hatóanyag per hektár	Százalékos gátlás								
		Szója	Gyapot	Földi mogyoró	Kukorica	Acanthospermum hispidum ¹	Conchurus echinatus ²	Bidens pilosa ³	Digitaria sanguinalis ⁴	Brachiaria plantaginiae ⁵
alaklór	3,36	0	53	0	0	97	75	100	100	0
	5,04	0	93	2	0	99	95	50	98	43
	6,72	0	92	3	0	93	97	100	99	75
kapszulázott alaklór	3,36	0	5	3	0	58	83	100	98	68
	5,04	0	50	0	2	85	92	100	98	94
	6,72	0	7	0	0	99	99	100	100	99

¹ Acanthospermum hispidum: átlagos fertőzöttség: 12 növény/m².

² Conchurus echinatus: átlagos fertőzöttség: 7 növény/m², helyenként egyáltalán nincs.

³ Bidens pilosa: átlagos fertőzöttség: 6 növény/m², helyenként egyáltalán nincs.

⁴ Digitaria sanguinalis: átlagos fertőzöttség: 11 növény/m², helyenként egyáltalán nincs.

⁵ Brachiaria plantaginiae: átlagos fertőzöttség, több, mint 10 növény/m², helyenként egyáltalán nincs.

29. példa

Kakaslábfűvet (*Echinochloa crus galli*), szőrös disznóparéjt (*Amaranthus retroflexus*), sárga palkát (*Cyperus rotundus*), ujjas muhart (*Digitaria*) és zöld muhart (*Setaria viridis*) palántáztunk 24,1×13,9 cm méretű alumínium edényekben. 2–2 palántázó edénybe különböző koncentrációban alaklórt (a Monsanto cég Lasso® kereskedelmi néven forgalmazott emulgeálható sűrítményét) és mikrokapszulázott, technikai minőségű alaklórt adagolunk egyzónás permetező segítségével, vizes közegben. Két héttel a kezelés után megfigyeljük a százalékos gátlás mértékét és feljegyezzük. Ezután hagyjuk a palántázó edényeket kiszáradni, és a felszíni növényzetet eltávolítjuk. Az edényekről a

felső 1,27 cm vastagságú talajréteget eltávolítjuk, majd újra palántázzuk, és a kivett földmennyiséget visszaterítjük. Ezúttal nem alkalmazunk herbicid hatóanyagot. Ezen második palántázást követően 2 hét múlva újra leolvassuk a növények számát. Az újrapalántázást egy harmadik ciklusban is megismételjük a hatóanyag 1,12, 0,56 és 0,28 kg/hektáros dózisaival. A harmadik ciklusban a talaj termőképességének javítására 10–10 ml standard tápsó-oldatot adunk minden edénybe. Az utolsó leolvasást 48 nappal, vagyis körülbelül 7 héttel az első kezelés után végezzük. Az eredményeket a III. táblázatban foglaljuk össze. Eredményeink azt mutatják, hogy azonos dózisban a mikrokapszulázott alaklór hosszabb ideig kifejti a hatását a talajban, mint a nem kapszulázott készítmény.

III. táblázat

Herbicid hatóanyag	Dózis kg/hektár	Százalékos gátlás					
		2 hét	Kakaslábfű 4 hét	7 hét	2 hét	Szőrös disznóparéj 4 hét	7 hét
alaklór	1,12	100	70	0	98	20	0
alaklór	0,56	100	35	0	95	0	0
alaklór	0,28	100	0	0	90	0	0
alaklór	0,14	100	0		80	0	
alaklór	0,08	100	0		60	0	
alaklór	0,035	95	0		60	0	

III. táblázat folytatása

Herbicidek hatóanyag	Dózis kg/hektár	Százalékos gátlás							
		2 hét	Kakaslábfi	4 hét	7 hét	2 hét	Szörös disznóparéj	4 hét	7 hét
aláklór	0,0175	80	0			30	0		
aláklór	0,0087	50	0			10	0		
kapszulázott									
aláklór	1,12	100	85		40	98	50		0
aláklór	0,56	98	70		0	85	40		0
aláklór	0,28	85	65		0	85	15		0
aláklór	0,14	30	35			90	0		
aláklór	0,07	0	30			85	0		
aláklór	0,035	0	5			70	0		
aláklór	0,0175	0	0			65	0		
aláklór	0,0087	0	0			40	0		

Herbicidek hatóanyag	Dózis kg/hektár	Százalékos gátlás								
		Sárga palka			Ujjas muhar			Zöld muhar		
		2 hét	4 hét	7 hét	2 hét	4 hét	7 hét	2 hét	4 hét	7 hét
aláklór	1,12	50	0	0	100	60	0	99	85	0
aláklór	0,56	50	0	0	100	35	0	90	50	0
aláklór	0,28	0	0	0	99	0	0	80	20	0
aláklór	0,14	0	0		95	0		75	0	
aláklór	0,07	0	0		90	0		70	0	
aláklór	0,035	0	0		85	0		70	0	
aláklór	0,0175	0	0		60	0		40	0	
aláklór	0,0087	0	0		60	0		30	0	
kapszulázott										
aláklór	1,12	20	40	80	100	85	30	95	95	70
aláklór	0,56	20	10	20	99	85	0	95	98	25
aláklór	0,28	30	5	0	85	75	0	80	95	0
aláklór	0,14	0	0		50	40		40	10	
aláklór	0,07	0	0		30	30		0	10	
aláklór	0,035	0	0		25	0		0	10	
aláklór	0,0175	0	0		50	0		0	0	
aláklór	0,0087	0	0		30	0		0	0	

30. példa

Európában három helyen összehasonlítottuk a mikrokapszulázott és a nem kapszulázott triallát herbicidek hatékonyságát búzaföldeken termő vadzabbal (*Avena fatua*), és „blackgrass”-szal szemben. A IV. táblázatban összefoglalt eredményeink azt mutatják, hogy a mikrokapszulázott és a nem kapszulázott triallát herbicidek hatékonysága vadzabbal és „blackgrass”-szal szemben hasonló. Mikrokapszulázott triallátot használva a termés védeltsége legalább olyan jó, vagy még jobb, mint nem kapszulázott triallátot használva. A IV. táblázatban összefoglalt eredményeket olyan kísérletekben nyertük, amelyek során a mikrokapszulázott és a nem kapszulázott triallátot egyaránt vizes szuszpenzió formájában, a szokásos mezőgazdasági módszerekkel juttattuk ki a földekre.

A találmány szerinti eljárás fent ismertetett előnyeinek túlmenően a herbicidek és peszticidek hatóanyagok mikrokapszulázása általában több szempontból előnyösebb, mint a hagyományos peszticidek vagy herbicidek

IV. táblázat

45

50

55

60

65

Herbicidek hatóanyag	Dózis kg/hektár	Vadza	„Blackgrass”
triallát,			
permetezve	1,5	57	—
permetezve	1,5	17	26
permetezve	1,5	23	0
permetezve	2,25	70	—
permetezve	2,25	37	40
permetezve	2,25	24	34
mikrokapszulázott triallát,			
permetezve	1,5	77	—
permetezve	1,5	77	26
permetezve	1,5	24	22
permetezve	2,5	85	—
permetezve	2,5	85	39
permetezve	2,5	62	40

készítmények alkalmazása. Így például a mikrokapszulázott herbicid hatóanyagok kevésbé toxikusak az emlősökre nézve, hatásuk pedig hosszabb lesz. Ha egy herbicid hatóanyag illékonsága nehézséget jelent, akkor a mikrokapszulázás révén a párolgási veszteségeket csökkenthetjük, és így nem vesz el értékes hatóanyag. Egyes esetekben az is előfordul, hogy a mikrokapszulázott herbicid hatóanyagot tartalmazó készítmény bizonyos haszonnövényekre nézve kevésbé toxikus, és így a termés védettsége nagyobb lesz. A herbicid hatóanyagok mikrokapszulázása megvédi a herbicid hatóanyagokat attól, hogy a hatóanyag környezete tönkretegyze őket, a kapszulázással megakadályozhatjuk, hogy a hatóanyag kimosódjék az alkalmazási területről, és így a herbicid hatóanyag élettartama a talajban megnő. Nyilvánvaló, hogy a mikrokapszulázott herbicid hatóanyagot tartalmazó készítményeknek számos előnye van, és így az ilyen készítmények a hagyományos herbicid hatású készítményeknek egy kívánatosabb és jobb hatású változatát jelentik.

A polikarbamid kapszulaburok polimetilén-polifenil-izocianát és valamely, fent leírt típusú többértékű amin reakciójának a terméke. A polimetilén-polifenil-izocianát mennyisége a készítményben lévő herbicid hatóanyagra számítva 3,5 t.% és 21,0 t.% között, a többértékű amin mennyisége pedig, ugyancsak a készítményben lévő herbicid hatóanyag mennyiségére számítva 1,5 t.% és 9,0 t.% között van.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás vízzel nem elegyedő anyagok – így acetanilid-, acetamid-, tiokarbamát-, triazin-, karbamid-, tiofoszforsav-észter-származékok, aromás szénhidrogének, tiazol- és fenoxi-származékok – kapszulázására oly módon, hogy a kapszulázni kívánt anyagot polikarbamidból álló kapszulaburokkal vesszük körül, *azzal jellemezve*, hogy

– ligninszulfonsav-nátrium-, -kálium-, -magné-

zium-, -kalcium- vagy -ammóniumsót – mint emulgeálószer – tartalmazó vizes közeget készítünk,

– a vizes közegben vízzel nem elegyedő anyagban oldott polimetilén-polifenil-izocianátot emulgeálunk,

– a kapott, a vízzel nem elegyedő közeg cseppecskéit tartalmazó vizes emulzióhoz kevertetés közben többértékű amin adunk.

– az eljárás során a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag koncentrációja 480 és 700 g/l között,

a polimetilén-polifenil-izocianát mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 3,5 t.% és 21,0 t.% között, a többértékű amin mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 1,5 t.% és 9,0 t.% között,

és az emulgeálószer mennyisége a vízzel nem elegyedő anyagra számítva 0,5 t.% és 15 t.% között van.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy emulgeálószerként nátrium-ligninszulfonátot használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy többértékű aminként 1,6-diamino-hexánt használunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy emulgeálószerként nátrium-ligninszulfonátot használunk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vízzel nem elegyedő anyagként herbicid hatású, az 1. igénypontban megadott anyagot használunk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót a kapszulázni kívánt, vízzel nem elegyedő anyag olvadáspontja feletti, de 80 °C alatti hőmérsékleten folytatjuk le.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy herbicid hatóanyagként acetanilid vagy tiokarbamát típusú herbicid hatóanyagot alkalmazunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy herbicid hatóanyagként α -klór-2',6'-dietil-N-(metoxi-metil)-acetanilidet, N-(butoxi-metil)- α -klór-2',6'-dietil-acetanilidet, α -klór-N-izopropil-acetanilidet vagy S-(2,3,3-triklór-allil)-diizopropil-tiokarbamátot használunk.

Rajz nélkül

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Soksorozító Kiszövetkezet