

ÖZET

BİR ÇAPRAZ BAĞLI MİKROKAPSUL ÇEPERİNDE BİR YÜZEY-MODİFİYE PARTİKÜLAT İNORGANİK MALZEME

İCEREN MİKROKAPSULLER ÜRETMEK İÇİN MİKROKAPSULLEME PROSESİ

Bu buluş, mikrokapsüller hazırlama amacına yönelik bir prosesle ilgili olup, bu proses aşağıda açıklanan basamaklardan oluşur: i) bir sıvı içinde bir çapraz bağlayıcı çözeltisi oluşturma; ii) bir aköz vasat içinde bir yüzey-modifiye partikülat inorganik malzemenin bir bulamacını oluşturma ve iii) basamak i)'de oluşturulan çözeltiyi basamak ii)'de oluşturulan bulamaç içinde disperse etme ve çapraz bağlayıcının yüzey-modifiye partikülat inorganik malzemeyle reaksiyona girmesine yol açma ya da olanak sağlama ve böylece, bir çapraz bağlı mikrokapsül çeperi oluşturma.

İSTEMLER

1. Mikrokapsüller hazırlamak için bir proses olup, aşağıda açıklanan basamaklardan oluşur;
 - i) bir sıvı içindeki bir çapraz bağlayıcıdan bir çözelti oluşturma;
 - ii) bir aköz vasat içinde bir yüzey-modifiye partikülat inorganik malzemenin bir bulamacını oluşturma ve
 - iii) basamak i)'de oluşturulan çözeltiyi basamak ii)'de oluşturulan bulamaç içinde disperse etme ve çapraz bağlayıcının yüzey-modifiye partikülat inorganik malzemeyle reaksiyona girmesine yol açma ya da olanak sağlama ve böylece, bir çapraz bağlı mikrokapsül çeperi oluşturma;
- burada, yüzey-modifiye partikülat inorganik malzeme, bir amino-silanla yüzey-modifikasyonuna tabi tutulmuş kildir.
2. İstem 1'e göre bir proses olup, sıvının 20°C sıcaklıkta su içindeki çözünürlüğü 10 g/l'den azdır.
3. İstem 1 ya da İstem 2'ye göre bir proses olup, sıvı, bir agrokimyasal olan bir etkin madde içerir.
4. İstem 3'e göre bir proses olup, agrokimyasal lambda-sihalotrin bileşiğidir.
5. Önceki istemlerden herhangi birisine göre bir proses olup, burada partikülat inorganik malzeme, kalsiyum, magnezyum,

alüminyum ve silikonun en az birisinin bir oksit bileşimini içerir.

6. Önceki istemlerden herhangi birisine göre bir proses olup, partikül inorganik malzemenin medyan çapı (d_{50}) 10 μm 'den az ya da ona eşittir.
7. Önceki istemlerden herhangi birisine göre bir proses olup, amino-silan, X---Y---Z kimyasal yapısına sahiptir; burada X simgesi partikül yüzeyi için yüksek afiniteye sahip bir kimyasal moiyetedir; Z simgesi bir reaktif kimyasal moiyetedir ve Y simgesi X ve Z'yi birbirine bağlayan bir kimyasal moiyetedir.
8. İstem 7'ye göre bir proses olup, X simgesi bir alkoksil-silan grubudur.
9. İstem 7 ya da istem 8'e göre bir proses olup, Z simgesi bir amin grubudur.
10. Önceki istemlerden herhangi birisine göre bir proses olup, burada çapraz bağlayıcı bir polizosiyanattır.
11. Önceki istemlerden herhangi birisine göre bir proses olup, burada çapraz bağlı mikrokapsül çeperi, bir ekstra çapraz bağlayıcı molekül ilave edilerek modifiye edilir.
12. Bir mikrokapsülün bir aköz dispersiyonu olup, burada bahşi geçen mikrokapsül, bir çapraz bağlı partikül inorganik çeperine sahiptir; burada çapraz bağlı partikül inorganik

çeperi, yüzeyi modifiye edilmiş bir partikülat inorganik malzemedan oluşturulur; burada yüzey-modifiye partikülat inorganik malzeme, bir amino-silanla yüzey modifikasyonuna tâbi tutulmuş kildir.

5

13. İstem 12'ye göre bir aköz dispersiyon olup, burada mimrokapsül, mikrokapsül çekirdeği içinde kapsüllenmiş bir agrokimyasal içerir.

10 **14.** İstem 12 ya da istem 13'e göre bir aköz dispersiyonun, kapsüllenmiş malzemeyi dış çevreden korumak için kullanımı.

15. İstem 13'e göre bir dispersiyonun haşereleri kontrol etmek ya da onlarla mücadele etmek amacıyla terapötik olmayan
15 kullanımı.

25357

TARİFNAME

BİR ÇAPRAZ BAĞLI MİKROKAPSUL ÇEPERİNDE BİR
5 **YUZEY-MODİFİYE PARTİKULAT İNORGANİK MALZEME**
İÇEREN MİKROKAPSULLER ÜRETMEK İÇİN
MİKROKAPSULLEME PROSESİ

10 Bu buluş, mikrokapsüller hazırlama amacına yönelik yeni bir prosesle ve bu prosesle hazırlanan mikrokapsüllerle ilgilidir. Aynı zamanda, mikrokapsüllerin kullanımına yönelik bir prosesle de ilgilidir. Bu buluş, ayrıca, bir mikrokapsülün aköz dispersiyonuyla ve onun kullanım alanlarıyla ilgilidir.

15 Mikrokapsüller, bir kapsüllenmiş malzemeyi, genellikle bir sıvıyı çevreleyen bir çeperi bulunan küçük kapsüllerdir. Bunlar, kapsüllenmiş malzemeyi dış çevreden, örneğin hava ya da ışıkla (özellikle, u.v. radyasyonu) bozunmadan korumak için kullanılabilirler. Bunlar, aynı zamanda, mikrokapsül içindeki tehlikeli maddeleri izole ederek bunları elleçlemeyi veya kullanmayı daha güvenli hale getirmek için de kullanılabilir. Mikrokapsüllerin agrokimyasallar, özellikle de lambda sihalotrin gibi insektisitler için, UV ışığıyla bozunmalarını önlemek ve uygulamayı takiben kontrollü salım sağlamak için kullanıldığı bilinmektedir.

25

Belirli bilinen mikrokapsüller, arayüzey polimerizasyonu yoluyla yapılır. Böyle bir proste, ilk önce, kapsüllenecek suda-çözünmeyen

sıvı içinde örneğin bir poliizosiyanat gibi bir birinci monomerden bir çözelti oluşturulur. Çözelti, ayrıca, biyolojik açıdan aktif bir bileşen de içerebilir. Daha sonra, bu çözelti, yüzey aktif maddelerle birlikte su içinde disperse edilerek bir emülsiyon oluşturulur. Poliamid gibi
 5 uygun bir ikinci monomer, suya ilave edilir ve bu, emülsiyon damlacıklarının yüzeyinde birinci monomerle reaksiyona girerek damlacıklar etrafında bir mikrokapsül çeperi meydana getiren bir çapraz bağlı polimer, bu örnekte bir poliüre oluşturur. Bilinen birinci ve ikinci monomerler, ayrıca, bir poliüretan çeperi oluşturmak
 10 amacıyla poliizosiyanat ve poliolü, bir poliamid çeperi oluşturmak amacıyla polifonksiyonel asit halojenür ve poliamini ve bir polyester çeperi oluşturmak amacıyla polifonksiyonel asit halojenür ve poliolü de kapsar.

15 Bu mikrokapsül tiplerinin dezavantajları vardır. Bu bilinen tipte polimerik kapsül çeperleri, içeriği UV ışığına karşı koruması zayıftır. Aynı zamanda, emülsiyon oluşturmak için kullanılan yüzey aktif madde, daha sonra mikrokapsüllerin dispersiyonunun elleçlenmesi esnasında bir probleme neden olabilir, çünkü köpüklenmeye sebep
 20 olabilir.

Bilinen bir yaklaşımda, fotoprotektanlar, mikrokapsül çeperi malzemelerinin bir kısmını ya da tamamını oluşturur ve böylece, kapsül için bir kılıf sağlayarak kapsüller içinde bulunan herhangi bir
 25 fotosensitif etkin maddeyi korur. Örneğin, CA2133779, pestisitler gibi zirai etkin maddelerin u.v. ışığı bozunmasına karşı direncini geliştiren bir kapsül çeperi oluşturmak amacıyla yüksek bloom jelatin gibi bir proteinle kombinasyon halinde lignosülfonatlar ve benzerinin

kullanılabileceğini göstermektedir. Bu bileşenlerin etkileşimi yoluyla oluşturulan kapsül çeperi dayanıklıdır ve yapısının ayrılmaz bir parçası olarak u.v. koruyucu içerir.

- 5 Moy, EP539142A1 numaralı dokümanda, koaservasyon yöntemi yoluyla ya da arayüzey polimerizasyonu yöntemleri yoluyla mikrokapsüller oluşturmak amacıyla kolloidal inorganik partiküllerin, özellikle de silika ve zirkonyum dioksitten yapılanların kullanılmasını tarif etmektedir. Proses, Pickering denilen emülsiyonların
- 10 oluşturulmasını kapsar ve termoset mikrokapsül çeperi, inorganik partiküller içerir. Moy, kapsül çeperi oluşturmak için çapraz bağlayıcıların kullanılması yerine yüzey-modifiye partiküllerin kullanımı konusuna değinmemektedir.
- 15 US 4056610 A numaralı dokümanda, bir fotostabil ultraviyole ışığı absorbe edici bileşiğe sahip bir poliüre kılıfı ve kılıfa nüfuz edebilen bir sıvı dolgu içeren mikrokapsül insektisit bileşimleri tarif edilmektedir. Bu patentle birlikte ve eşzamanlı askıda olan PCT/GB2007/003374 numaralı uluslararası başvuru, mikrokapsül
- 20 çeperine kimyasal olarak bağlanmış ışık koruyucu partiküllerle ilgilidir, ancak ışık koruyucu partiküllerin kendisinden oluşturulan mikrokapsül çeperlerini tasarlamamaktadır.

Bu buluş, ekli istemlerde ya da ekli istemlerle açıklanmaktadır.

25

Bu buluş, bir aköz vasat içinde bir çapraz bağlı partikülat inorganik çeperli mikrokapsüllerden oluşan bir aköz dispersiyon sunmaktadır. Bu mikrokapsüller, ek olarak, geriye kalan herhangi bir çapraz

bağlayıcıyla da reaksiyona girecek bir malzemenin aköz vasata eklenmesi suretiyle ilaveten modifiye edilebilir. Örneğin, çapraz bağlayıcı bir poliizosiyanat olduğunda, dietilentriamin gibi bir poliamin ilave edilebilir. Bu, mikrokapsül partikülat inorganik 5 çeperinde ilave çapraz bağlanma ve polimer oluşumuna yol açar ve örneğin belirli koşullar altında daha uzun bir salım süresi sağlamak amacıyla kapsüllerin dayanıklılığını ya da kapsül çeperlerinin geçirgenliğini modifiye etmek için kullanılabilir.

10 Şekillerin Kısa Tanımı:

Bu buluş, sınırlayıcı olmayan örnekler ve ekte sunulan şekillerle bağlantılı olarak ele alındığında ve detaylı tarifnameye referansla daha iyi anlaşılacaktır.

15 Şekil 1, Örnek 1'in kil dispersiyonunun ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 2, Örnek 2'nin Pickering emülsiyonunun bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

20 Şekil 2a, emülsiyon damlacıklarının bir cam lam üzerinde havada kurutulduktan sonra çöküşünü gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 2b, bir Pickering emülsiyonuna ağırlık itibariyle %5 oranında Synperonic™ NP8 ilavesinin etkisini gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

25 Şekil 3, Örnek 3'ün mikrokapsüllerinin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 3a, Şekil 3'ün bir stabil mikrokapsül dispersiyonunu göstermektedir.

Şekil 3b, Synperonic™ NP8 ile ve edildikten sonra, Şekil 3'ün mikrokapsüllerini göstermektedir.

Şekil 4, Örnek 4'te hazırlanan kapsüllerin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

5 Şekil 5, Örnek 5'te hazırlanan kapsüllerin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 5a, bir cam mikroskop lamı üzerinde havada kurutmanın ardından bir stabil mikrokapsül dispersiyonunu (Örnek 5) gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

10 Şekil 5b, Synperonic™ NP8 ilavesinden sonra bir bozulmamış kapsül dispersiyonunu (Örnek 5) gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 6a, Örnek 6a'nın bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

15 Şekil 6b, Örnek 6b'nin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 6c, Örnek 6c'nin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 6d, Örnek 6d'nin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

20 Şekil 6e, Örnekler 6a ilâ 6d'ye göre hazırlanan formülasyonlar için salım eprilerini göstermektedir. Şekil 7, Örnek 11a'nın bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 8, Örnek 11b'nin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

25 Şekil 9, Örnekler 11a ve 11b'ye göre hazırlanan kapsüllerin bir karşılaştırmalı çalışmasının sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 10, Örnek 12'ye göre hazırlanan kapsüllerin su içine dimetilftalat [DMP] salım hızını göstermektedir.

Şekil 11, orijinal dispersiyonları içinde Örnek 13'e göre

hazırlanan kapsüllerin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 12, kurutma işleminden sonra bir yeniden dispersiyondan oluşturulan bir dispersiyon içinde Örnek 13'e göre hazırlanan kapsüllerin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

5

Bu buluş, mikrokapsüller yapmak için kullanılan ve yüzey aktif madde gerektirmeyen ve içerikler için u.v. ışığına karşı artan ve nispeten yüksek seviyede olan korumaya sahip mikrokapsüller sağlayan yeni bir prosesle ilgilidir; bu buluş, her bir mikrokapsül 10 çeperi bir çapraz bağlı çeper olacak şekilde, yüzey-modifiye malzeme üzerinde bir reaktif fonksiyonel grupla reaksiyona girmek için bir çapraz bağlayıcının kullanıldığı mikrokapsül çeperleri oluşturmak için yüzey-modifiye partikülat inorganik malzemenin kullanılmasını kapsar. Bu buluş, yüzey aktif maddelerin bir Pickering emülsiyonu 15 bazlı sistem olarak aynı formülasyonda kullanılmasına da olanak sağlar. Pickering emülsiyonları çoğunlukla yüzey aktif maddelerle destabilize edilir, fakat bu buluşta, arayüzey partiküllerinin çapraz-bağlanması, bu sorunu önler ve arayüzey çapraz bağlama meydana geldikten sonra, yüzey aktif maddeler, sisteme güvenle ilave edilebilir. 20 Sonuçta, bu buluşa konu olan mikrokapsül bileşimlerine adjuvanların yerleştirilmesi uygun olabilir.

Bu buluşa uygun mikrokapsüller, kontrollü salım uygulamaları (örneğin, mikrokapsüllerin çekirdeğinin içinden bir etkin maddeninin 25 kontrollü salımı) için uygundur. Kontrollü salım hızı, bu buluşla adapte edilebilir.

Bu buluşta, çapraz bağlı sistemler, kapsül çekirdeğinin içinden

herhangi bir etkin maddenin salımı değiştirilerek istenen salım hızı profili elde edilebilecek şekilde, dispersiyonun dış (harici veya kesintisiz) fazına bir ekstra çapraz bağlayıcı molekül (örneğin, bir suda disperse edilebilir izosiyanat ya da polifonksiyonel çapraz bağlayıcı, örneğin dietilentriamin [DETA]) ilave edilmesi suretiyle kolaylıkla modifiye edilebilir. Ekstra çapraz bağlayıcı moleküller kullanma fırsatı, bir tek katmanlı kapsülde bir mevcut katmanı güçlendirme ya da çok katmanlı kapsüller oluşturma'nın mümkün olduğu anlamına gelir.

10

Bu buluşa uygun mikrokapsüller aşağıda açıklanan basamaklardan oluşan bir prosesle yapılabilir:

- i) bir sıvı içinde bir çapraz bağlayıcı çözeltisi oluşturma;
- 15 ii) bir aköz vasat içinde bir yüzey-modifiye partikülat inorganik malzemenin bir bulamacını oluşturma;
- iii) basamak i)'de oluşturulan çözeltiyi basamak ii)'de oluşturulan bulamaç içine disperse ederek bir Pickering emülsiyonu oluşturma ve çapraz bağlayıcının yüzey-modifiye partikülat inorganik malzeme üzerinde bir reaktif fonksiyonel grupla reaksiyona girmesine yol açma ya da olanak sağlama ve
- 20 böylece, bir çapraz bağlı mikrokapsül çeperi oluşturma.

Basamaklar (i) ve (ii) herhangi bir sırayla gerçekleştirilebilir.

25

Bir bulamaç, bir sıvı içinde bir katının bir süspansiyonudur; Bu buluşta, basamak ii)'de oluşturulan bulamaç, bir aköz bazlı vasat içinde çapraz bağlanabilir, yüzey-modifiye inorganik partiküllerin bir

süspansiyonudur. İlave yüzey aktif maddeler kullanmaksızın, basamak i)'de elde edilen çözeltiyi basamak ii)'de elde edilen bulamaç içine disperse etmenin mümkün olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi, yüzey-modifiye inorganik malzeme partiküllerinin çözelti damlacıkları ile aköz kesintisiz faz arasındaki arayüzeyde birikme ve tekabül eden yüzey enerjisini düşürme eğilimi göstermesidir. Bu etki, 'Pickering Emülsiyonu' olarak bilinmektedir. Bir Pickering Emülsiyonunun bir çapraz bağlanabilir partikülat inorganik malzemeye ve bir çapraz bağlayıcıyla oluşturduğu bu kombinasyonun kullanılması, özellikle basitleştirilmiş bir prosese olanak sağlar.

Basamak i)'de kullanılan sıvı, kapsüllenecek malzeme içerebilir. Bu buluşun bir yapısında, sıvı, özellikle oda sıcaklığında etkin madde bir katı olduğunda ya da yüksek viskoziteye sahip olduğunda isteğe bağlı olarak bir çözücüyle birlikte, kapsüllenecek bir etkin madde içerir. Bundan dolayı, etki madde, mevcut olması halinde, sıvı olabilir, sıvının bir parçası olabilir, sıvı içinde çözündürülebilir, sıvı içinde disperse edilebilir ya da bir agrokimyasalın bir moleküler kompleks oluşturma ajanıyla oluşturduğu bir katı komplekstir ve sıvı içinde disperse edilir. Sıvının su içinde hemen hemen hiç çözünmez nitelikte olması uygundur; su içinde 20°C sıcaklıkta 10 g/l'den daha az çözünürlüğe sahip olması daha uygundur ve en uygun olan, 5g/l'den daha az çözünürlüğe sahip olmasıdır. Sıvı, bir çözelti oluşturmak amacıyla çapraz bağlayıcıyı çözündürmelidir.

25

Mikrokapsüllerin çekirdeği içinde kapsüllenen herhangi bir etkin maddenin su içinde ağırlık itibariyle %10'dan daha az çözünür olması uygundur ve daha uygun olan, su içinde ağırlık itibariyle %1'den daha

az çözünür olmasıdır ve en uygun olan, su içinde ağırlık itibariyle %0,1'den daha az çözünür olmasıdır.

Mürekkepler, aromalar, kozmetikler, parfümler, güneş koruyucular, kokular, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri, faz değişim malzemeleri, biyositler, petrol sahası kimyasalları (korozyon ve kazantaşı önleyiciler dahil), alev geciktiriciler, gıda katkı maddeleri (vitaminler, bileşenler, probiyotikler ve antioksidanlar dahil); deterjan, yumuşatıcı ve başka ev ürünlerine (örneğin, ağartıcılar, enzimler ve yüzey aktif maddeler) dahil edilebilecek etkin maddeler; tekstillere dahil edilebilecek etkin maddeler (örneğin, böcek kovucular, antimikrobiyal ajanlar, cilt yumuşatıcılar ve tıbbi olarak aktif bileşikler); kaplamalara dahil edilebilecek etkin maddeler (örneğin, yangın geciktirici, alev geciktirici, çürüme önleyici, antibakteriyel, biyosidal, çizilmeye dirençli ve aşınmaya dirençli bileşikler) ve biyolojik açıdan aktif bileşikler de (örneğin, farmasötikler ve agrokimyasallar) dahil geniş bir yelpazede aktif malzemeler (etkin maddeler) kapsüllenebilir. Aktif malzemenin bir herbisit, fungusit veya insektisit gibi bir agrokimyasal olması uygundur. Böyle birçok agrokimyasal bilinmekte ve “The Pesticide Manual 14th edition published by the British Crop Protection Council in 2006” referansında tarif edilmektedir. Bu buluş, ayrıca, örneğin bir 1-MCP ve α -siklodekstrin kompleksi de dahil, bir agrokimyasalın bir moleküler kompleks oluşturma ajanıyla oluşturduğu bir katı kompleksi kapsüllemek için de uygundur. Bu buluş kullanılmasının en uygun olduğu alan, güneş ışığına maruz kaldığında bozunmaya uğrayan agrokimyasallar, özellikle de piretroid insektisitler, örneğin deltametrin, tralometrin, siflutrin, alfametrin, zeta-sipermetrin,

fenvalerat, esfenvalerat, akrinatrın, alletrın, bifentrın, biyoalletrın, biyoresmetrın, sikloprotrın, beta-siflutrın, sihalotrın, beta-sipermetrın, sifenotrın, empentrın, etofenproks, fenpropatrın, flusitrınat, tau-fluvalınat, fenotrın, pralletrın, resmetrın, teflutrın, tetrametrın ve
5 lambda-sihalotrındır; lambda-sihalotrın olması uygundur.

Bu buluşa uygun mikrokapsüllerin binalarda duvar kaplamalarında ya da alçı panellerde kullanılabilmesi ve çimento bileşimlerini geliştirmede ve çimentolu malzemeler hazırlama proseslerinde
10 kullanılabilmesi uygundur.

Etkin maddenin bir farmasötik bileşik ya da bir agrokimyasal olması uygundur; daha uygun olan, bir agrokimyasal olmasıdır.

15 Uygun olarak, agrokimyasal, mantarlar, böcekler ve zararlı otlar gibi haşereleri kontrol etmek ya da onlarla mücadele etmek için ya da faydalı bitkilerin büyümesini kontrol etmek için kullanılan bir fungusit, insektisit, herbisit ya da büyüme regülatörüdür. Agrokimyasal, zirai olmayan durumlarda da [örneğin halk sağlığı için
20 ve termit bariyerleri, sineklik ve duvar kaplamaları gibi profesyonel ürünler olarak] kullanılabilir.

İlave uygun uygulamalar arasında, sadece bunlarla sınırlı kalamazsınız, aşağıda açıklananlar vardır:

25 Sürekli salım ya da kontrollü salım kullanımları, örneğin: ilaç, örneğin asit dirençli kapsüller (midede oral uygulama sonrası düşük pH), labil aktiflerin korunması, kapsül çeperi ve Ostwald-olgunlaşma dirençli emülsiyon formülasyonlarından psödo-sıfır mertebe salım;

kozmetikler; parfümler, örneğin üst notaların buharlaşmasının yavaşlatılması ya da sürekli salım ve baskın ve bunaltıcı kokuların en aza indirilmesi; selüloz için afiniteye sahip olan ve yıkama sırasında tekstil yüzeyinde hapsedilen kapsüller; aromalar, örneğin oksidasyonu

5 önlemek için ışıkla stabilize edilmiş olanlar; kendi kendini onaran tipte kaplamalar, örneğin hasarı onaracak bir reçineyi serbest bırakmak için kapsül patlamaları; karbonsuz kopya kağıdı; yeni, çift tat ve dokulu gıdalar, örneğin ağızda çözünen ve yeni bir tat salan kapsül; basınca duyarlı yapıştırıcılar; sızdırmazlık maddeleri;

10 beslenme malzemeleri (kompleks moleküllerin biyoyararlanımında ve vitaminler, probiyotikler ve başka gıda katkı maddeleri gibi hassas moleküllerin korunmasında artış); fotosensitivite veya termal hassasiyetli toner mürekkepleri; örneğin geçirgenlik özelliklerini geliştirmek için tekstil kaplamaları; çürüme önleyici kaplamalar;

15 örneğin çizilme veya aşınma direncinin geliştirilmesine yönelik yüzey koruyucu kaplamalar ve inşaat malzemeleri, örneğin duvar kaplamaları, alçı paneller ve çimentolar. Kurutulan kapsüllere örnek olarak, kalsinasyondan sonra bir seramik oluşturmak için çeşitli farklı mineral harmanları; polimerler veya boyalar için düşük yoğunluklu

20 dolgu maddeleri; yalıtım malzemeleri; düşük yoğunluklu dolgu gereçleri; örneğin odun-lif kompozitleri için ışık güçlendirici partiküller; geri dönüşümlü pigmentler, örneğin kolay flotasyonla ayırmaya olanak sağlayan düşük yoğunluklu olanlar ve örneğin kürelerin boşluğunda enerjinin adsorpsiyonu ile bir 'çarpışma bariyeri'

25 sağlamak için kullanılan enerji tamponları gösterilebilir. Bu buluşa konu olan kapsüller, yeni büyüklükte veya şekilde olabilirler: örneğin, plaka ya da çubuk şeklinde kapsüller oluşturulabilir ve metalik partiküller kullanılarak iletken kapsüller elde edilebilir ya da bir

metalik niteliğe sahip, örneğin plazmon absorbansına sahip kapsüller oluşturulabilir.

Basamak i)'de kullanmaya uygun bir çözelti, bir sıvı ve bir çapraz bağlayıcının birlikte karıştırılması suretiyle hazırlanabilir. Çapraz bağlayıcının çözünmesine yardımcı olmak veya onu hızlandırmak için ısıtma ve mekanik çalkalama teknikleri kullanılabilir. Bir etkin maddeyi isteğe bağlı olarak dahil edilen herhangi bir çözücüyle karıştırmak ya da çözündürmek için de benzer teknikler kullanılabilir.

10

Partikülat inorganik malzemelerin örnekleri arasında kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silikonun (ya da bu malzemelerin türevlerinin) en az birisinin oksidasyon bileşikler [yani, oksijen bazlı bileşikler], örneğin silika, silikatlar, mermer, kil ve talk vardır.

15 Partikülat inorganik malzemeler doğada mevcut olabilir ya da reaktörlerde sentezlenebilir. Partikülat inorganik malzeme, sadece bunlarla sınırlı kalmaksızın, kaolin, bentonit, alümin, kireçtaşı, boksit, alçıtaşı, magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat (öğütülmüş ya da çökeltilmiş), perlit, dolomit, diatomit, huntit, magnezit, böhmit, 20 paligorskit, mika, vermikülit, hidrotalsit, hektorit, halloysit, gibbsit, kaolinit, montmorillonit, illit, attapulgit, laponit ve sepiolit arasından seçilen bir mineral olabilir; kaolin, bentonit, alümin, kireçtaşı, boksit, alçıtaşı, magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat (öğütülmüş ya da çökeltilmiş), perlit, dolomit, diatomit, huntit, magnezit, böhmit, 25 sepiolit, paligorskit, mika, vermikülit, illit, hidrotalsit, hektorit, halloysit ve gibbsit arasından seçilebilmesi uygundur. İlave uygun killer (örneğin, alüminosilikatlar) arasında kil mineralinin kaolinit, montmorillonit ya da illit gruplarını içerenler vardır. Başka spesifik

örnekler attapulgit, laponit ve sepiolittir.

Partikülat inorganik malzeme, örneğin kaolin kili gibi kildir. Partikülat inorganik malzeme, bir amino-silanla yüzey modifikasyonuna tâbi
5 tutulmuş kildir. Kaolin kili, ayrıca, çin kili ya da hidröz kaolin olarak da anılır ve esas olarak bir hidröz alüminyum silikat (ya da alüminosilikat) olan mineral kaolinittir ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Partikülat inorganik malzeme, uygun olarak, Micromeritics
10 Corporation, ABD firmasından temin edilen SEDIGRAPH™ 5100 gibi bir SEDIGRAPH™ kullanılarak bir standart seyreltik aköz süspansiyonla test altında partikülat malzemenin disperse partiküllerinin sedimentasyon hızlarının tayin edilmesi suretiyle ölçüldüğü gibi, medyan çapın (d_{50}) 10 μm 'den az ya da ona eşit
15 olduğu bir partikül büyüklüğü dağılımına sahiptir. Partikülat inorganik malzemenin 5 μm 'den az ya da ona eşit d_{50} değerine sahip olması uygundur. Daha uygun olan, partikülat inorganik malzemenin 2 μm 'den az ya da ona eşit bir d_{50} değerine sahip olmasıdır. Daha uygun olan, partikülat inorganik malzemenin 1 μm 'den az ya da ona eşit
20 d_{50} değerine sahip olmasıdır. Daha da artan uygunlukta, partikülat inorganik malzeme 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4 ya da 0,3 μm 'den az ya da ona eşit d_{50} değerine sahiptir. Partikülat inorganik malzeme 0,2 μm 'den az ya da ona eşit bir d_{50} değerine, örneğin 0,15 μm 'den az ya da ona eşit bir d_{50} değerine ya da 0,12 μm 'den az ya da ona eşit bir
25 d_{50} değerine ya da 0,1 μm 'den az ya da ona eşit bir d_{50} değerine sahip olabilir.

Partikülat inorganik malzemenin partiküllerinin ağırlık itibariyle en az

yaklaşık %90'ı yaklaşık 2 μm 'den daha küçük olabilir; örneğin en az yaklaşık %95'i ya da %98'i yaklaşık 2 μm 'den daha küçüktür. Uygun olarak, partiküllerin ağırlık itibariyle en az yaklaşık %90'ı yaklaşık 1 μm 'den daha küçüktür; örneğin en az yaklaşık %95'i ya da %98'i yaklaşık 1 μm 'den daha küçüktür. Daha uygun olarak, partiküllerin ağırlık itibariyle en az yaklaşık %75'i yaklaşık 0,25 μm 'den daha küçüktür; örneğin en az yaklaşık %80'i ya da %82'si yaklaşık 0,25 μm 'den daha küçüktür. Partikülat inorganik malzeme, (i) partiküllerin ağırlık itibariyle en az yaklaşık %90'ı, örneğin en az yaklaşık %95'i ya da %98'i yaklaşık 2 μm 'den daha küçük olacak; (ii) partiküllerin ağırlık itibariyle en az yaklaşık %90'ı, örneğin en az yaklaşık %95'i ya da %98'i yaklaşık 1 μm 'den daha küçük ve (iii) partiküllerin ağırlık itibariyle en az yaklaşık %75'i, örneğin en az yaklaşık %80'i ya da %82'si yaklaşık 0,25 μm 'den daha küçük olacak şekilde bir partikül büyüklüğü dağılımına sahip olabilir ve böyle partikül büyüklüğü dağılımlarına sahip partikülat inorganik malzeme, aralığın daha küçük olan ucunda d_{50} değerlerine de sahip olabilir; örneğin partikülat inorganik malzemenin ağırlık itibariyle en az yaklaşık %98'i yaklaşık 2 μm 'den daha küçüktür; en az yaklaşık %98'i yaklaşık 1 μm 'den daha küçüktür; en az yaklaşık %82'si yaklaşık 0,25 μm 'den daha küçüktür ve partikülat inorganik malzemenin d_{50} değeri 0,12 μm 'den daha az ya da ona eşittir.

Daha ince partikülat inorganik malzeme (örneğin 2 μm 'den daha az ya da ona eşit d_{50} değerine sahip) için, malzeme, yerçekimiyle çökeltme veya yıkayarak ayırma gibi yöntemler, herhangi bir tipte hidrosiklon aparatının kullanımı ya da örneğin bir katı kase dekantör santrifüjü veya bir disk tipi nozül santrifüjü kullanımı da dahil sınıflandırma

yoluyla elde edilebilir. Sektörde bilinen yollardan biriyle, örneğin filtrasyon (filtre presi de dahil), santrifüjleme ya da buharlaştırma yoluyla, sınıflandırılan partikülat inorganik malzemenin suyu giderilebilir. Sınıflandırılan, suyu giderilen malzeme, daha sonra, termal olarak (örneğin, spreyle kurutma yoluyla) kurutulabilir.

- Yüzey-modifiye ibaresi, inorganik partikül yüzeyinin çapraz bağlanabilir reaktif fonksiyonel gruplara sahip olacak şekilde (kimyasal olarak) modifiye edilmiş olduğu anlamına gelir.
- 10 Partiküllerin yüzeyi, X---Y---Z genel formülüne sahip çeşitli farklı kimyasallar arasından seçilen modifiye edici ajanlar kullanılarak modifiye edilebilir; burada, X simgesi partikül yüzeyi için yüksek afiniteye sahip bir kimyasal moiyyetedir; Z simgesi istenen fonksiyonelliğe sahip bir (reaktif) kimyasal moiyyetedir ve Y simgesi
- 15 X ve Z'yi birbirine bağlayan bir kimyasal moiyyetedir. 'Yüksek afinite' terimi, partikül yüzeyine kimyasal olarak bağlanan ya da kuvvetli fizisorbe edilen kimyasal moiyyetelerle ilgilidir; bunların kimyasal olarak bağlı olması uygundur.
- 20 X simgesi örneğin partiküller yüzeyleri üzerinde silanol (SiOH) gruplarına sahip olduklarında özellikle kullanışlı olan tri-etoksisilan ya da trimetoksisilan gibi bir alkoksi-silan grubu olabilir. X simgesi, ayrıca, örneğin partiküller yüzeyleri üzerinde bazik gruplara sahip olduklarında özellikle kullanışlı olan bir asit grubu da (örneğin, bir
- 25 karboksilik ya da bir akrilik asit grubu) olabilir.

Y simgesi, X ve Z simgelerini birbirlerine bağlayan herhangi bir kimyasal grup, örneğin bir poliamid, bir polyester ya da bir alkilen

zinciri olabilir; bir alkilen zinciri olması daha uygundur ve bir C₂-₆ alkilen zinciri, örneğin etilen ya da propilen olması daha da uygundur.

- 5 Reaktif gruplar Z, tercihen Y'den farklı olan ve bir çapraz bağlayıcıyla reaksiyona girerek yüzey modifiye partikülat inorganik malzemeyi çapraz bağlamak için kullanılabilen herhangi bir gruptan seçilebilir. Z örnekleri arasında epoksi grupları, karboksilik gruplar, doymamış gruplar, örneğin akrilik veya vinil grupları ve uygun olarak,
- 10 amin grupları sayılabilir.

- Yüzey modifikasyonunun uygun örnekleri, kilin aminosilanlarla, örneğin aminopropiltrimetoksisilanla reaksiyonuna dayanır. Silan grupları, kille reaksiyona girerek kil yüzeyine eklenen serbest amin
- 15 grupları elde edilir. Geniş bir yelpazade silanlar mevcuttur; bir dizi polimer sisteminde kullanmak için uygun fonksiyonellikle yüzeyleri modifiye edebilir.

- Reaktif gruplar Z, bir çapraz bağlayıcıyla reaksiyona sokularak bir
- 20 kapsül çeperi oluşturulur. Çapraz bağlayıcılar, yüzey-modifiye partiküller üzerinde reaktif gruplarla reaksiyona girecek en az iki reaktif gruba sahip bileşiklerdir. Bir kil partikülü üzerinde amin gruplarıyla reaksiyona girmek için kullanılabilecek çapraz bağlayıcıların örnekleri poliizosiyanatlardır. Poliizosiyanatlar, iyi
- 25 bilinen bir çapraz bağlayıcı sınıfı sunar ve diizosiyanatlar (örneğin tolüen diizosiyanat, heksametilen diizosiyanat ve izoforon diizosiyanat); ortalama ikiden fazla izosiyanat gruplu izosiyanatlar (örneğin polimetilenpolifenilen izosiyanat) ve diizosiyanatların

prepolimerleri, örneğin bunların trimetilol propan ve Bayer firması tarafından Desmodur™ reçinesi olarak satılan başka basit poliollerle reaksiyon ürünleri de dahil diğerlerini kapsar.

- 5 Epoksi gruplarıyla; karboksilik gruplarla ya da doymamış gruplar, örneğin akrilik veya vinil gruplarla reaksiyona girmek için kullanılabilecek çapraz bağlayıcıların örnekleribi, sektörde bilgi ve beceri sahibi kişiler bilirler.
- 10 Bu buluşun bir yapısında, kil, kilin ağırlığı bazında %0,1 ile %30 modifiye edici molekül aralığında (uygun olarak %0,1 ile %20 aralığında ve en uygun olarak, ağırlık itibariyle %0,1 ile %10 aralığında) uygun bir modifiye edici ajanla reaksiyona sokulur.
- 15 Basamak ii)'de kullanmak için uygun aköz vasat çoğunlukla su içerir; örneğin ağırlık itibariyle %80'den yüksek oranda su içerir ve %90'dan yüksek oranda su içermesi uygundur. İsteğe bağlı olarak, aköz vasat, ayrıca, suyla karışan çözücüler, antifriz ajanları ya da ilave yüzey aktif maddeler içerir; bununla birlikte, yukarıda bahsi geçtiği gibi, bunlar gerekli değildir. Yüzey aktif maddelerin bir Pickering emülsiyonu oluşumuna müdahale edebileceği tespit edilmiştir ve böylece, bu
- 20 aşamada yüzey aktif maddeler dahil edilmemesi tercih edilir.

- Basamak ii)'de kullanmak için uygun bulamaç, bir mekanik karıştırıcı
- 25 (örneğin, bir Rotor/stator, Ystral™ ya da Ultra Turrax™) kullanılarak ya da ultrasonik çalkalama yoluyla aköz vasat içinde partikülat inorganik malzemenin çalkalanması suretiyle hazırlanabilir. Çözelti ilave edilene kadar ve dispersiyon basamağı gerçekleştirilene kadar

bulamacın çalkalanması uygundur.

Basamak iii)'te, çözelti, ultrasonik disperse ediciler ya da uygun olarak, yüksek hızlı mekanik disperse ediciler, örneğin bir Rotor/stator mikser, Ystral™ ya da Ultra Turrax™ gibi geleneksel yollarla
5 bulamaç içinde disperse edilebilir. Dispersiyon prosesi 30 saniye ile 20 dakika arasında bir süre boyunca gerçekleştirilir.

Dispersiyon basamağı iii), yüzey-modifiye partikülat inorganik malzeme tarafından bir Pickering emülsiyonu olarak stabilize edilen,
10 bulamaç içinde çözeltinin bir dispersiyonuna yol açar. Bu emülsiyon, inorganik malzeme partikülleriyle çevrelenen ve stabilize edilen çözelti damlacıkları içerir. Çözelti içindeki çapraz bağlayıcı, partikülat inorganik malzeme üzerindeki reaktif fonksiyonel gruplarla
15 reaksiyona girerek bir çapraz bağlı mikrokapsül çeperi oluşturur. Bu reaksiyon, yalnızca dispersiyonun ortam sıcaklığında beklemeye bırakılması suretiyle gerçekleştirilebilir. Alternatif olarak, dispersiyon ısıtılabilir. Süre ve optimum sıcaklık, rutin deneylerle belirlenebilir. Normalde, partikülat inorganik malzeme, yüzeyi üzerinde amin
20 grupları bulunacak şekilde yüzey-modifikasyonuna tâbi tutulduğunda ve çapraz bağlayıcı bir poliizosiyanat olduğunda, reaksiyonu tamamlamak için dispersiyonu 15°C ile 25°C arasında bir sıcaklıkta bir saat süreyle karıştırmak yeterlidir.

25 İnorganik partikülün çözelti fazına ağırlık oranı 1:0,1 ile 1:40 aralığında olacaktır; 1:1 ile 1:20 aralığında olması uygundur.

Çapraz bağlayıcı, yağ fazının %0,1'i ile %30'u ağırlık/ağırlık oranında

kullanılabilir; %0,5 ilâ %20 daha uygundur ve en uygunu %1 ilâ %10'dur.

Reaksiyon, pH, sıcaklık, bir elektrolit ilavesi ya da bir katalizör
5 kullanımı yoluyla kontrol edilebilir.

Proses, bir aköz vasat içinde mikrokapsüllerin bir dispersiyonuna yol
açar. Bu mikrokapsüller, geriye kalan çapraz bağlayıcıyla ilaveten
reaksiyona girecek bir malzemenin aköz vasata eklenmesi suretiyle
10 ilaveten modifiye edilebilir. Örneğin, çapraz bağlayıcı bir
poliizosiyanat olduğunda, dietilentriamin gibi bir poliamin ilave
edilebilir. Bu, mikrokapsül çeperinde ilave çapraz bağlamaya ve
polimer oluşumuna yol açar ve örneğin belirli koşullar altında daha
uzun bir salım süresi sağlamak için kapsüllerin dayanıklılığını ya da
15 kapsül çeperlerinin geçirgenliğini modifiye etmek için kullanılabilir.

Mikrokapsüller, örneğin püskürterek kurutma yoluyla kurutularak
izole edilebilir ve böylece, bir toz oluşturulabilir ya da aköz vasat
içinde dispersiyon olarak kullanılabilir. Mikrokapsüller izole
20 edildiğinde, kuru halde kullanılabilirler ya da kullanılmadan önce su
içinde yeniden disperse edilebilirler.

Bu prosese göre hazırlanan mikrokapsüller yenidir. Bu buluşa göre,
bir çeperle çevrelenen bir kapsüllenmiş malzeme içeren ve karakterize
25 edici özelliği çeperin yüzey-modifiye edilmiş ve çapraz bağlanmış bir
partikülat inorganik malzeme içermesi olan bir mikrokapsül
sunulmaktadır.

Bu buluş, aşağıdaki Örneklerle detaylı açıklanmaktadır. Örneklerde kullanılan partikülat inorganik malzeme, 0,12 μm d_{50} değerine ve partiküllerin ağırlık itibariyle en az %98'inin 1 μm 'den daha küçük olduğu ve en az %82'sinin 0,25 μm 'den daha küçük olduğu partikül büyüklüğü dağılımına sahip bir tabüler ("blok şekilli" denilen, düz ya da plaka benzeri şekil) ultra-ince kaolindir.

Bu Örneklerde, D[4,3], bir Malvern Mastersizer™ 2000 cihazında bir seyreltilmiş numunenin lazer ışık saçılımı yoluyla elde edilen, ilgili partiküller, kapsüller ya da damlaların hacim ortalama çapıdır.

ÖRNEK 1

Bu Örnek, bir yüzey-modifiye kil dispersiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir. Kil partikülleri (ABD kaynaklı Imerys firmasından temin edilen ultra-ince tabüler Kaolin), ağırlık itibariyle %1,6 oranında aminopropiltrietoksisilan ilave edilerek yüzey modifiye edildi. Daha sonra, suya, yüzey-modifiye partiküller ilave edildi ve aşağıda açıklanan koşullar altında çalıştırılan bir Ultrasonik Proba (Sonics and Materials, Vibra Cell™, mikro-uçlu - bu dokümanda bundan böyle bir Ultrasonik Prob olarak anılmaktadır) disperse edildi: %50 Görev döngüsü; Çıkış Kontrolü 4; 6 dakika süreyle. Bileşim Tablo 1'de verilmektedir.

25

Tablo 1

Bileşen	Konsantrasyon (% a/a)
---------	-----------------------

Bileşen	Konsantrasyon (% a/a)
Kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler Kaolin)	5
Su	95
Toplam	100

Sonuçlar: Kil dispersiyonunun boyutu: $D[4,3] = 4,4\mu\text{m}$.

Şekil 1, Örnek 1'in kil dispersiyonunun bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

ÖRNEK 2

Bu Örnek, bir basit Pickering emülsiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir.

Başlangıçta, Solvesso™ 200ND (Exxon firmasından temin edilen aromatik yağ), yaklaşık 5000 devir/dakika hızda çalıştırılan iki yönlü T10 kafalı bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle (tip X1020) (bu dokümanda bundan böyle bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikser olarak anılacaktır) yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, Örnek 1'e göre hazırlanan bir modifiye Kaolin dispersiyonunun kesintisiz fazı içine damla damla disperse edildi. Kullanılan bileşenlerin konsantrasyonları Tablo 2'de verilmektedir.

20

Yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle çalıştırılan Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle müteakip gerçekleştirilen

yüksek hızda parçalayıcı karıştırma işlemi, bir su içinde yağ [Yağ/Su] Pickering emülsiyonu elde edilmesini sağladı.

Tablo 2

5

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler Kaolin) dispersiyonu [Örnek 1’de elde edilir]	85,7
Solvesso™ 200ND	14,3
Toplam	100

Sonuçlar: Emülsiyon damlaları boyutu: $D[4,3] = 13 \mu\text{m}$.

10 Şekil 2, Örnek 2’nin Pickering emülsiyonunun bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Şekil 2a, emülsiyon damlacıklarının bir cam lam üzerinde havada kurutulduktan sonra çöküşünü gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür; emülsiyon bozulmuştur.

15

Şekil 2b, bir Pickering emülsiyonuna ağırlık itibariyle %5 oranında Synperonic™ NP8 ilavesinin, ışık mikroskobuyla gösterildiği gibi, 4 gün sonra emülsiyonun bozulmasına neden olduğunu göstermektedir.

20 **ÖRNEK 3**

Bu Örnek, bir tak katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir.

Solvesso™ 200ND içinde %5 a/a Suprasec™ 5025 (polimetilen polifenilen izosiyanat; PMPI) çözeltisi hazırlandı. Bu esnada, Örnek 1'e göre hazırlanan bir yüzey-modifiye Kaolin dispersiyonuna ekstra su ilave edildi ve ardından, bu dispersiyona, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda çalıştırılan bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırılarak Solvesso™ 200ND artı Suprasec™ 5025 çözeltisi damla damla eklendi. Kullanılan bileşenlerin konsantrasyonları Tablo 3'te verilmektedir.

Daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir su içinde yağ [YAĞ/SU] emülsiyonu hazırlandı ve ardından, bu emülsiyon, bir çapraz bağlama reaksiyonu meydana geldiğinden dolayı bir mikrokapsül sistemi içine develope edildi.

20

Tablo 3

Bileşen	Konsantrasyon (% a/a)
Solvesso™ 200ND	38
Suprasec™ 5025	2
Su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu	50

Bileşen	Konsantrasyon (% a/a)
Su	10
Toplam	100

Sonuçlar: Mikrokapsüllerin boyutu: $D[4,3] = 20 \mu\text{m}$.

Şekil 3, Örnek 3 mikrokapsüllerinin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

- 5 En az 1 gün süreyle yaşlandırmadan sonra, mikrokapsüller, bir cam mikroskop lamı üzerinde kurutmanın ardından çökmedi [bakınız: bir stabil mikrokapsül dispersiyonu gösteren ışık mikroskobu görüntüsü, Şekil 3a]; bu, çeperin Örnek 2'nin basit emülsiyonuna kıyasla mekanik mukavemetinin arttığını göstermektedir. %5 a/a
- 10 Synperonic™ NP8 ilavesi, 1 haftalık bir sürenin ardından emülsiyonun bozulmasına neden olmadı [bakınız: Synperonic™ NP8 ilave edildikten sonra alınan ve bozulmamış kapsül dispersiyonunu gösteren ışık mikroskobu görüntüsü, Şekil 3b]; bu, çapraz bağlamanın yüzey-modifiye kili arayüzeyde yüzey aktif madde tarafından
- 15 yerinden çıkmayacak şekilde sabitlediğini göstermektedir. Pickering emülsiyonları genellikle yüzey aktif maddelerle geçimsizdir (Şekil 2b'de gösterildiği gibi); partikülleri çapraz bağlama, onların yüzey aktif maddelerle kullanılmasına olanak sağlar.

20 **ÖRNEK 4**

Bu Örnek, iki katmanlı bir kapsül süspansiyonunu hazırlama prosedürünü göstermektedir. Bayhydur™ 3100 [suyla disperse edilebilirlik için bir polietir zinciriyle modifiye edilen heksametilen

diizosiyanat bazlı poliizosiyanat (Bayer)], su içinde çalkalanarak disperse edildi ve ardından, elde edilen Bayhydur™ 3100 çözeltisi, Örnek 3'e göre hazırlanan bir tak katmanlı kapsül süspansiyonuna damla damla ilave edildi ve damla damla ekleme işlemi boyunca yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırıldı.

Daha sonra, elde edilen kapsül süspansiyonu, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırıldı. Bileşim Tablo 4'te verilmektedir.

Tablo 4

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
%38 Solvesso™ 200ND YAĞ/SU EW artı %2 Suprasec™ 5025 (Örnek 3'te elde edilir)	80
Bayhydur™ 3100	2
Su	18
Toplam	100

Sonuç: Kapsüller, kurutma esnasında intakt vaziyette kaldı ve bir Taramalı Elektron Mikroskobunda - bakınız Şekil 4 - yapılan inceleme, bunların iyi mekanik mukavemete sahip olduğunu gösterdi. Bayhydur™ 3100, kapsül çeperlerinin dışına ekli küreler olarak görülebilir. Kapsüller, bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma işlemine dayanacak kadar kuvvetliydi.

ORNEK 5

Bu Örnek, dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir; bu prosedür, bir ikinci çapraz bağlayıcı kullanılması hariç Örnek 3'e benzerdir. Su içinde %25 a/a dietilentriamin (DETA) çözeltisi hazırlandı ve ardından, bu aköz DETA çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırma yapılarak, Örnek 3'e göre hazırlanan bir tek katmanlı kapsül süspansiyonuna damla damla ilave edildi. Bu kapsül süspansiyonu, daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırıldı. Bileşim Tablo 5'te verilmektedir.

Tablo 5

15

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
38% Solvesso™ 200ND YAĞ/SU dispersiyonu artı %2 Suprasec™ 5025 (Örnek 3)	94,7
Dietilentriamin %25 a/a aköz çözelti	5,3
Toplam	100

Sonuç: Kapsüllerin boyutu: $D[4,3] = 21 \mu\text{m}$.

Şekil 5, Örnek 5 kapsüllerinin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

20

Kapsüller, bir cam mikroskop lamı üzerinde kurutma esnasında ya da

kurutma artı bir taramalı elektron mikroskobunda [SEM] yapılan incelemeler esnasında intakt vaziyette kaldı; bu, bunların iyi mekanik mukavemete sahip olduğunu göstermektedir. SEM koşulları altında herhangi bir kapsül çöküşünün olmaması, ikinci çapraz bağlayıcının kapsüllerin mekanik mukavemetini Örnek 3'tekilere kıyasla arttırdığını göstermektedir. Kapsüller, bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma işlemine dayanacak kadar kuvvetliydi.

10

Şekil 5a, bir cam mikroskop lamı üzerinde havada kurutmanın ardından bir stabil mikrokapsül dispersiyonunu (Örnek 5) gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

15 Şekil 5b, Synperonic™ NP8 ilavesinden sonra bir bozulmamış kapsül dispersiyonunu (Örnek 5) gösteren bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

ÖRNEK 6

20 Bu Örnek, çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı Pickering emülsiyonlarının salım hızını bir polimer-stabilize emülsiyonun salım hızıyla karşılaştırmaktadır.

Örnek 6a

25

Bu Örnek, bir basit Pickering emülsiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir.

- Solvesso™200ND içinde dimetilftalatın ağırlık itibariyle %50 oranında çözeltisi, Örnek 1'e göre hazırlanan bir yüzey-modifiye Kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi; damla damla ekleme işlemi boyunca yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™
- 5 yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapıldı ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Bileşim Tablo 6a'da verilmektedir.

10

Tablo 6a

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Solvesso™ 200ND	20
Dimetilftalat	20
Su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu	50
Su	10
Toplam	100

Sonuç: Damlacıkların boyutu: $D[4,3] = 43 \mu\text{m}$.

15

Şekil 6a, Örnek 6a'nın bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Örnek 6b

Bu Örnek, bir Ultrasonik prosesle hazırlanan dimetilftalat içeren

dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir. %10 a/a Suprasec™ 5025, %45 a/a dimetil ftalat ve %45 a/a Solvesso™200ND çözeltisi, bir Ultrasonik Porbla çalkalama yapılarak, Örnek 1'e göre hazırlanan bir yüzey-modifiye kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi ve daha sonra, aşağıda açıklanan koşullar altında Ultrasonik Probla 2 dakika süreyle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı: %50 Görev döngüsü; Çıkış Kontrolü 4. Bu emülsiyona, Ultrasonik Probla karıştırma koşulları altında %25 a/a dietilentriamin çözeltisi ilave edildi. Tam bileşim Tablo 6b'de gösterilmektedir.

Tablo 6b

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Solvesso™ 200ND	17,1
Dimetilftalat	17,1
Suprasec™ 5025	3,8
Su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu	47,4
Su	9,5
Dietilentriamin %25 a/a aköz çözeltisi	5,1
Toplam	100

Sonuç: Kapsüllerin boyutu: $D[4,3] = 146 \mu\text{m}$. (Bu boyut çok büyüktür, çünkü Şekil 6b'de görüldüğü gibi, kapsüller birbirlerine

yapışırılar). Şekil 6b, Örnek 6b'nin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

Örnek 6c

5

Bu Örnek, Örnek 2'de tarif edilen yüksek hızda parçalayıcı Ystral™ (ya da Ultra Turrax™) prosesiyle hazırlanan dimetilftalat içeren dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir.

10

Bir %10 a/a Suprasec™ 5025, %45 a/a dimetilftalat ve %45 a/a Solvesso™200ND çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, Örnek 1'e göre hazırlanan bir yüzey-modifiye kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Ardından, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırma yapılarak, emülsiyona, bir %25 a/a dietilentriamin çözeltisi ilave edildi ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Tam bileşim Tablo 6b'de verilene özdeştir; Örnek 6b ile Örnek 6c arasındaki fark, hazırlama prosesleridir: sırasıyla ultrasonik ve Ystral prosesleri kullanılır.

25

Sonuç: Kapsüllerin boyutu: $D[4,3] = 33 \mu\text{m}$.

Şekil 6c, Örnek 6c'nin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

Örnek 6d

5

Bu Örnek, bir Mowiol™ 4-88 emülsiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir.

10 Solvesso™ 200ND içinde dimetil ftalatın ağırlık itibariyle %50 oranında çözeltisi, Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, bir Mowiol™ 4-88 (%88 hidrolize poli(vinil asetat), MW yaklaşık 28.000 Dalton) %2 a/a çözeltisi içine damla damla disperse edildi. Daha sonra, hızı yaklaşık 20 µm damlacık boyutu verecek şekilde ayarlanan Ystral™ yüksek

15 hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Tam bileşim Tablo 6d'de verilmektedir.

Tablo 6d

20

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Solvesso™ 200ND	20
Dimetilftalat	20
%2 Mowiol™ 4-88 aköz çözeltisi	60
Toplam	100

Sonuç: Damlacıkların boyutu: $D[4,3] = 17 \mu\text{m}$.

Şekil 6d, Örnek 6d'nin bir ışık mikroskobu görüntüsüdür.

Örnek 6e

5

Bu Örnek, Örnekler 6a ilâ 6d'ye göre hazırlanan formülasyonlar için salım hızı verilerini sunmaktadır.

Örnekler 6a - 6d'de tarif edilen dört formülasyonun her birinden yaklaşık 1 ilâ 1,5 g, su içine 10 faktör düzeyinde seyreltildi. Bu çözeltilerin her biri, diyaliz tüpüne konuldu ve sızdırmaz kapatıldı. Her bir diyaliz tüpü, yaklaşık 100 ml su içine yerleştirildi ve daha sonra, bir sıcaklık kontrollü odada [sıcaklık: 20(+/-2)°C] silindirler üzerinde bırakıldı. Uygun aralıklarda, bir Perkin Elmer™ UV spektrofotometresi kullanılarak 276 nm'de su fazının UV absorbansı ölçüldü. Bu proses, zaman içerisinde su içine dimetilftalat [DMP] salımının izlenmesine olanak sağladı. Aşağıda Şekil 6e'de gösterilen salım eğrileri, PVA stabilize emülsiyondan (Örnek 6d) ve reaksiyona girmemiş kil stabilize emülsiyondan (Örnek 6a) dimetil ftalat salımının hızlı olduğunu göstermektedir. Kil, Suprasec™ 5025 ile (Örnek 6b) ya da dietilentriamin ile (Örnek 6c) reaksiyona sokulduğunda, salım hızı büyük ölçüde azaldı.

ÖRNEK 7

25

Bu Örnek, önceden disperse edilmiş bir yüzey-modifiye kil bulamacını hazırlama prosedürünü göstermektedir. 30 g yüzey-modifiye kil partikülleri (Örnek 1'de tarif edildiği gibi), eşit ağırlıkta

su ilave edilmeden önce 30 saniye süreyle (bir J&K değirmenle) de-
 aglomere edildi. Bulamaç, 30 saniye süreyle bir Flack-Tek disperse
 edici ünite kullanılarak homojenleştirildi. Daha sonra, bu bulamaç,
 aşağıdaki Örneklerde kullanılmak üzere ağırlık itibariyle %50
 5 oranında istenen konsantrasyona kadar suyla seyreltili.

ÖRNEK 8

Örnekler 8, 9 ve 10, bir pestisit içeren bir tek katmanlı kapsül
 10 süspansiyonu, yani yüksek hızda parçalayıcı Ystral™ prosesiyle
 hazırlanan Solvesso 200ND içinde çözündürülmüş lambda-sihalotrin
 hazırlama prosedürünü göstermektedir. Bir Suprasec™ 5025, lambda-
 sihalotrin ve Solvesso™200ND çözeltisi, yaklaşık 2000devir/dakika
 hızda Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda
 15 parçalayıcı karıştırma yapılarak, Örnek 7'ye göre hazırlanan bir
 yüzey-modifiye kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi
 ve daha sonra, yaklaşık 2000 devir/dakika hızda 1 dakika süreyle
 Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı
 karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Yaklaşık
 20 5000 devir/dakika hızda Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle
 karıştırma yapılarak, emülsiyona, bir %25 a/a dietilentriamin çözeltisi
 ilave edildi ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika
 süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda
 parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı.
 25 Bu emülsiyon, bir tek katmanlı kapsül dispersiyonu oluşturdu. Tam
 bileşim Tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 7

Bileşen	
Solvesso™ 200ND	18
Lambda-sihalotrin	18
Suprasec™ 5025	4
Örnek 7'nin %50 kil macunu su içinde seyreltilerek hazırlanan su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu	50
Su	10

ÖRNEK 9

5

Örnek 9, hem bir çapraz bağlı kil partikülü hem de bir ekstra poliüre bağlanma katmanı içeren bir kapsül ürününün bir örneğidir. Örnek 8'de hazırlanan emülsiyona alınarak ve Tablo 8'de verilen miktarlarda dietilentriaminle (çapraz bağlayıcı) işleme tâbi tutularak ve ürünü

10 homojenleştirmek için düşük hızda parçalayıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır.

Tablo 8

Bileşen	Konsantrasyon / g
Dietilentriamin [%25 a/a aköz çözelti]	5
Örnek 8'de elde edilen ürün	100

15

ORNEK 10

Ornek 10, hem bir çapraz bağlı kil partikülü hem de bir ekstra poliüretan bağlanma katmanı içeren bir kapsül ürününün bir örneğidir.

- 5 Ornek 8’de hazırlanan emülsiyona alınarak ve Tablo 9’da verilen miktarlarda gliserol (çapraz bağlayıcı) ve DABCO ile (katalizör) işleme tâbi tutularak ve ürünü homojenleştirmek için düşük hızda parçalayıcıda karıştırılarak hazırlandı.

10

Tablo 9

Bileşen	Konsantrasyon / g
Gliserol	1
DABCO [su içinde %20 çözelti]	0,5
Ornek 8’de elde edilen ürün	50

DABCO, (+-)-(E)-1-(2,6,6-trimetil-2-sikloheksen-1-il)-2-buten-1-on bileşiğidir.

15

Ornekler 8, 9 ve 10, gece boyunca bekletildiğinde herhangi bir değişiklik olmayan sıvı dispersiyonları derhal sundu. 50°C sıcaklıkta 2 saat süreyle numuneler ısıtılarak ilave çapraz bağlanma gerçekleştirildi, fakat ürünün fiziksel özellikleri değişmedi. Bu ürünlerin ilaveten eklenmiş bileşenlerle geçimliliğini test etmek amacıyla, bir izoparafirik yağın (Isopar™) bir su içinde yağ emülsiyonu hazırlandı. Isopar M, Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, Gohsenol™

20

- GL05'in (%88 hidrolize poli(vinil asetat)) %5 a/a çözeltisi içine damla damla disperse edildi. Daha sonra, hızı yaklaşık 10 µm damlacık boyutu verecek şekilde ayarlanan Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Tam bileşim Tablo 10'da verilmektedir.

Tablo 10

Bileşen	Konsantrasyon / g
Isopar M	32
%5 Gohsenol™ GL05 aköz çözeltisi	50

- Daha sonra, Örnekler 8, 9 ve 10'un her birinin numunelerinden eşit hacimlerde alınarak, her biri birbirinden bağımsız olarak eşit hacimde Isopar M emülsiyonuyla karıştırıldı. Numunelerin hepsi, hem derhal hem de 24 saat süreyle bekletildikten sonra sıvı halde kaldı; bu durum, bu buluşa konu olan ürünlerin ilave edilen bir su içinde yağ emülsiyonuyla geçimli olduğunu göstermektedir.

ÖRNEK 11

- Bu Örnek, Pickering kapsüller içinde hapsedildiğinde lambda-sihalotrin fotostabilitesinde görülen artışa ilişkin veriler sunmaktadır.

Örnek 11a

Bu Örnek, yüksek hızda parçalayıcı Ystral™ prosesiyle hazırlanan

lambda sihalotrin içeren dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir. Bir %10 a/a Suprasec™ 5025, %47,5 a/a lambda sihalotrin ve %47,5 a/a Solvesso™200ND çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda

5 Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, Örnek 7'ye göre hazırlanan bir yüzey-modifiye kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma

10 yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Bu emülsiyon, bir tek katmanlı kapsül dispersiyonu oluşturdu. Su içinde dietilentriaminin (DETA) %25 a/a çözeltisi hazırlandı ve daha sonra, bu aköz DETA çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırma yapılarak tek katmanlı kapsül

15 süspansiyonuna damla damla ilave edildi. Bu kapsül süspansiyonu, daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırıldı. Tam bileşim Tablo 11'de verilmektedir.

20

Tablo 11

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Solvesso™ 200ND	17
Lambda-sihalotrin	17
Suprasec™ 5025	3,8

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Su içinde %5 a/a kıl (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu (Örnek 7’de elde edilmiştir)	47,4
Su	9,5
Dietilentriamin %25 a/a aköz çözeltisi	5,3
Toplam	100

Sonuç: Boyut: $D[4, 3] = 31,7 \mu\text{m}$.

Şekil 7, Örnek 11a’nın bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

Örnek 11b

Bu Örnek, Ultrasonic prosesle hazırlanan lambda sihalotrin içeren dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir. Bir %10 a/a Suprasec™ 5025, %45 a/a lambda sihalotrin ve %45 a/a Solvesso™200ND çözeltisi, Ultrasonic Probla çalkalanarak, Örnek 7’ye göre hazırlanan bir yüzey-modifiye kaolin dispersiyonuna damla damla disperse edildi ve daha sonra, bir YAĞ/SU emülsiyonu, aşağıda açıklanan koşullar altında Ultrasonik Probla 2 dakika süreyle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak hazırlandı: %50 Görev döngüsü; Çıkış Kontrolü 4. Bu emülsiyon bir tek katmanlı kapsül dispersiyonu oluşturdu. Bu kapsüle süspansiyonuna, Ultrasonik Probla karıştırma koşulları altında bir

%25 a/a dietilentriamin çözeltisi ilave edildi. Tam bileşim aşağıda Tablo 12’de gösterilmektedir.

Tablo 12

5

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Solvesso™ 200ND	17
Lambda sihalotrin	17
Suprasec™ 5025	3,8
Su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu (Örnek 7’de elde edilmiştir)	47,4
Su	9,5
Dietilentriamin %25 a/a aköz çözeltisi	5,3
Toplam	100

Şekil 8, Örnek 11b’nin bir Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsüdür.

- 10 Sonuç: Kapsüllerin boyutu: $D[4,3] = 171 \mu\text{m}$ (cihazda kapsüller agrege olduğundan dolayı, bu boyut büyüktür; elektron mikrografı, kapsül boyutunun daha küçük olduğunu göstermektedir).

Örnek 11c

15

Örnekler 11a ve 11b’ye uygun kapsüllerin her biri, kapsüllerin her

birinin uv fotodegradasyonuna karşı lambda-sihalotrin'e sağladığı koruma derecesini belirlemek için yapılan bir karşılaştırmalı çalışmada, ticari piyasada mevcut kapsüllere [Karate Zeon™] kıyasla değerlendirildi.

5

Her bir kapsül tipi için, mikrokapsüllerin numuneleri, cam lamalar üzerine yayıldı ve üç güne kadar süreyle bir ksenon lambasına (güneş ışığını simüle etmektedir) maruz bırakıldı. Standart teknikler kullanılarak, mikrokapsüller, ultraviyole ışığa maruz kalma başlangıcında formülasyonlarda mevcut olan lambda-sihalotrin miktarını ve üç günlük maruz kalma süresince çeşitli farklı zaman periyotlarında kalan miktarı tayin etmek için analiz edildi.

Sonuçlar Şekil 9'da gösterilmektedir. Bu buluşa konu olan kapsüller, açıkça, lambda-sihalotrin için mevcut ticari ürüne kıyasla daha iyi u.v. koruması sağlarlar.

ORNEK 12

Bu Örnek, yüksek hızda parçalayıcı Ystral™ prosesiyle hazırlanan dimetil ftalat (bir uçucu organik molekülün bir örneği) içeren dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir. Bir %10 a/a Suprasec™ 5025, %47,5 a/a dimetil ftalat ve %47,5 a/a Solvesso™200ND çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, Örnek 7'ye göre hazırlanan bir yüzey-modifiye kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2

dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Bu emülsiyon, bir tek katmanlı kapsül dispersiyonu oluşturdu. Bileşim Tablo 13'te verilmektedir.

5

Tablo 13

Bileşen	Konsantrasyon(% a/a)
Solvesso 200ND	18
Dimetil ftalat	18
Suprasec 5025	4
Su içinde %5 kil dispersiyonu (Örnek 7'de elde edilmiştir)	50
Su	10
Toplam	100

Su içinde dietilentriaminin (DETA) bir %25 a/a çözeltisi hazırlandı ve daha sonra, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırma yapılarak, bu çözeltinin değişen miktarları, tek katmanlı kapsül süspansiyonuna damla damla ilave edildi ve böylece, nihai dispersiyonlarda bir dizi DETA konsantrasyonu (ağırlık itibariyle %0 - %1,3) elde edildi. Daha sonra, her bir kapsül süspansiyonu yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırıldı. Tam bileşim Tablo 14'te verilmektedir.

10

15

Tablo 14

DETA Miktarı	%0	%0,25	%0,5	%1	%1,3
	%	%	%	%	%
	Kons.	Kons.	Kons.	Kons.	Kons.
	a/a	a/a	a/a	a/a	a/a
%4 Suprasec 5025 ile birlikte %36 (Solvesso 200ND / dimetil ftalat) YAĞ/SU EW	100	99,01	98	96,01	94,7
Dietilentriamin %25 a/a aköz çözeltisi	0	0,99	2	3,99	5,3
Toplam	100	100	100	100	100
Boyut: D[4, 3] (µm)	21	37	40	33	30

Bu kapsül formülasyonlarının her birinden yaklaşık 1 ilâ 1,5 g, su içine 10 faktör düzeyinde seyreltildi. Bu seyreltilerin her biri, diyaliz tüpüne konuldu ve sızdırmaz kapatıldı. Her bir diyaliz tüpü, yaklaşık 100 ml su içine yerleştirildi ve daha sonra, bir sıcaklık kontrollü odada [sıcaklık: 20(+/-2)°C] silindirler üzerinde bırakıldı. Uygun aralıklarda, bir Perkin Elmer™ UV spektrofotometresi kullanılarak 276 nm’de su fazının UV absorbansı ölçüldü. Bu proses, zaman içerisinde su içine dimetilftalat [DMP] salımının izlenmesine olanak sağladı; DETA yüklemesini arttırmanın kapsüllerden DMP salım hızını düşürdüğünü gösteren Şekil 10’a bakınız; bu durum, salım hızının formülasyonda kullanılan DETA yüklemesiyle kolaylıkla kontrol edilebileceğini göstermektedir.

ORNEK 13

Bu Örnek, yüksek hızda parçalayıcı Ystral™ proses kullanılarak hazırlanan mefenoksam içeren dietilentriaminle bir tek katmanlı kapsül süspansiyonu hazırlama prosedürünü göstermektedir. Kapsül dispersiyonunun bir kuru birikinti elde edilene kadar kurutulduktan sonra iyi yeniden dispersiyon özellikleri gösterdiği tespit edildi. Bir %5 a/a Suprasec™ 5025, %47,5 a/a mefenoksam ve %47,5 a/a Solvesso™200ND çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak, Örnek 7'ye göre hazırlanan bir yüzey-modifiye kaolin dispersiyonu içine damla damla disperse edildi ve daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle yüksek hızda parçalayıcı karıştırma yapılarak bir YAĞ/SU emülsiyonu hazırlandı. Bu emülsiyon, bir tek katmanlı kapsül dispersiyonu oluşturdu. Su içinde dietilentriaminin (DETA) bir %25 a/a çözeltisi hazırlandı ve daha sonra, bu aköz DETA çözeltisi, yaklaşık 5000 devir/dakika hızda bir Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırma yapılarak tek katmanlı kapsül süspansiyonuna damla damla ilave edildi. Bu kapsül süspansiyonu, daha sonra, yaklaşık 20000 devir/dakika hızda 2 dakika süreyle Ystral™ yüksek hızda parçalayıcı mikserle karıştırıldı. Tam bileşim Tablo 15'te verilmektedir.

Tablo 15

25

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Solvesso™ 200ND	18

Bileşen	Konsantrasyon [% a/a]
Mefenoksam	18
Suprasec™ 5025	1.9
Su içinde %5 a/a kil (amino-silan modifiye, ultra-ince tabüler kaolin) dispersiyonu	47,4
Su	9,5
Dietilentriamin %25 a/a aköz çözeltisi	5,2
Toplam	100

Sonuç: Kapsüllerin boyutu: $D[4,3] = 13,7 \mu\text{m}$.

Bu formülasyon, kurutulduğunda stabil olan kapsüller verdi ve aköz dispersiyon içinde kapsüller, ortam sıcaklığında 9 aylık bir süre boyunca stabildi. Bu dispersiyonun bir numunesi, 3 gün süreyle bir çeker ocakta bir plastik tepsi içinde kurumaya bırakıldı ve daha sonra, hafifçe çalkalanarak su içinde kolayca yeniden disperse edildiği tespit edildi. Şekil 11, orijinal dispersiyonları içinde kapsülleri göstermektedir ve Şekil 12, kurutulduktan sonra yeniden disperse edilerek oluşturulan dispersiyon içindeki kapsülleri göstermektedir. Kapsüller buharlaşma yoluyla daha uçucu olan Solvesso™ 200ND'nin bir kısmını kaybediyor gözükmemektedir, ancak kapsüller esasen bozulmadan kalmıştır ve kolaylıkla yeniden dispersiyon özellikleri göstermiştir.

TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- CA 2133779 [0005]
- EP 539142 A1 [0006]
- US 4056610 A [0007]
- GB 2007003374 W [0007]

10

15

20

ŞEKİLLERDEKİ YAZILARIN ANLAMLARI**ŞEKİL 6e**

A = serbest bırakılan DNP fraksiyonu

B = Zaman / saat

5 C = Örnek

ŞEKİL 9

D = başlangıç geri kazanımı yüzdesi

E = Maruziyet süresi / saat

10

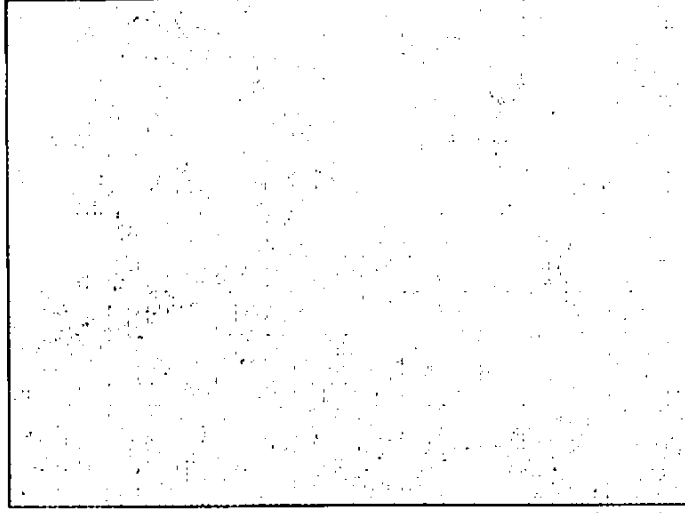
ŞEKİL 10

F = DETA konsantrasyonu

15

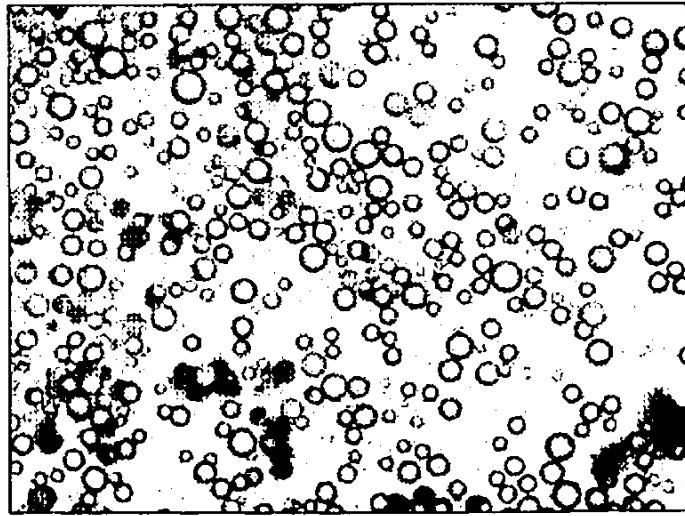
20

25



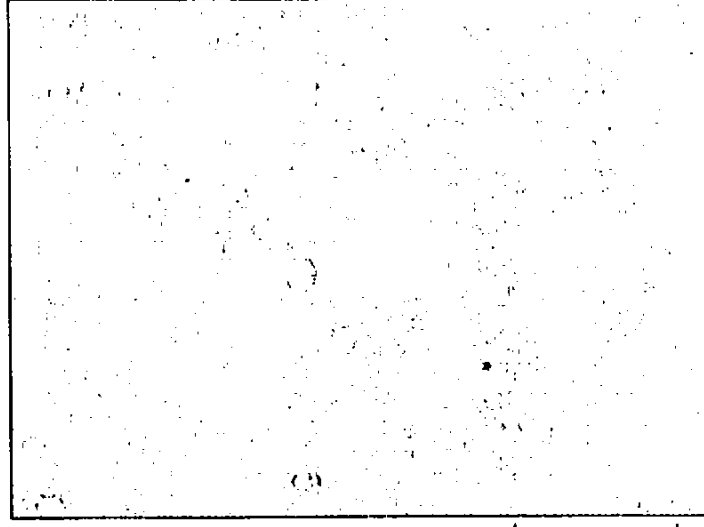
ŞEKİL 1

20µm



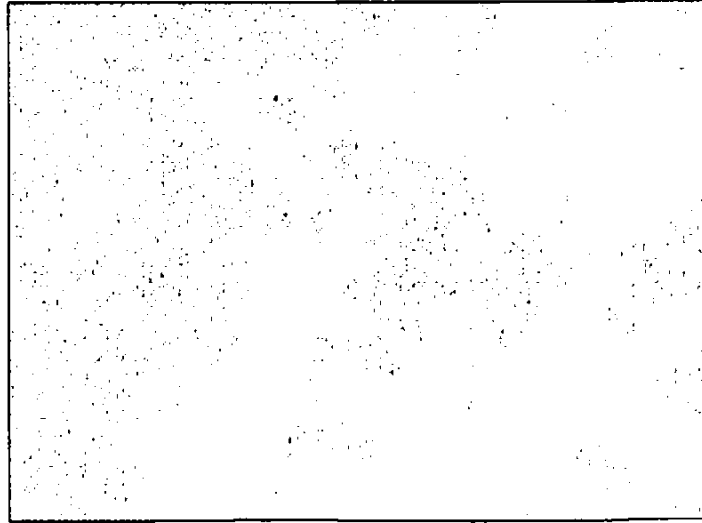
ŞEKİL 2

50µm



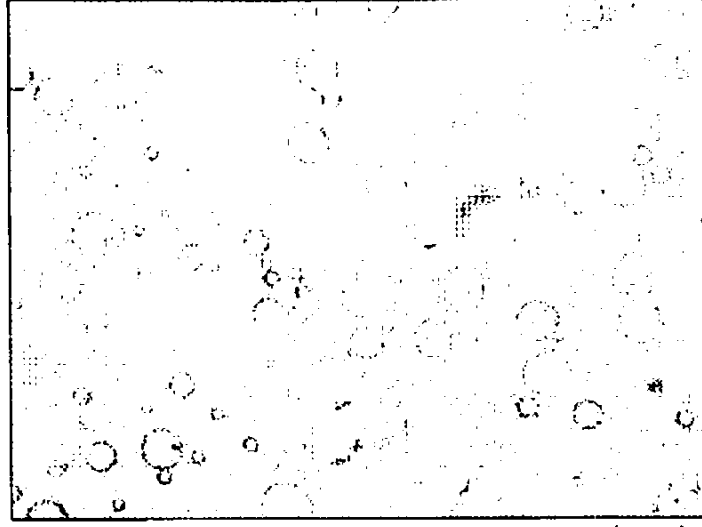
ŞEKİL 2a

100μm



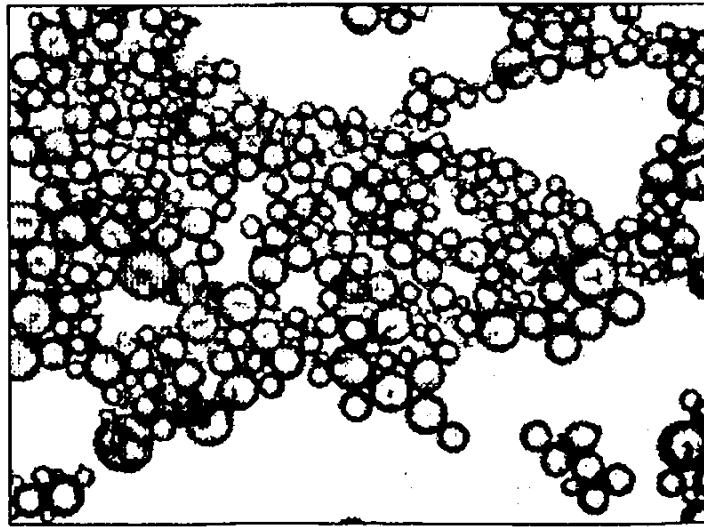
ŞEKİL 2b

20μm



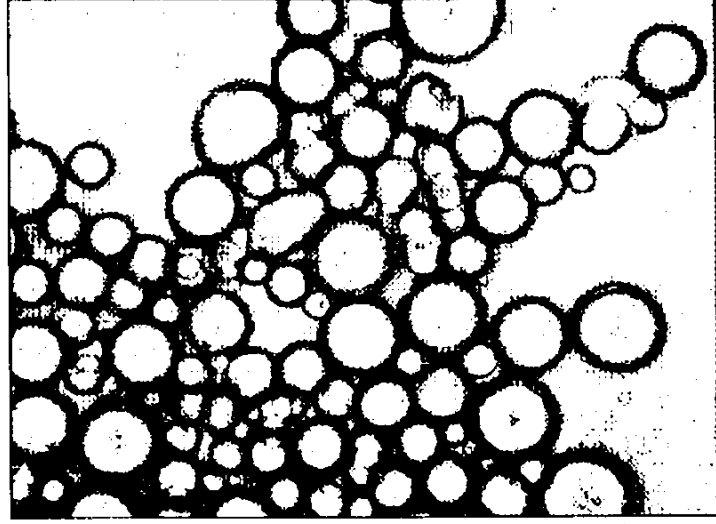
ŞEKİL 3

20µm



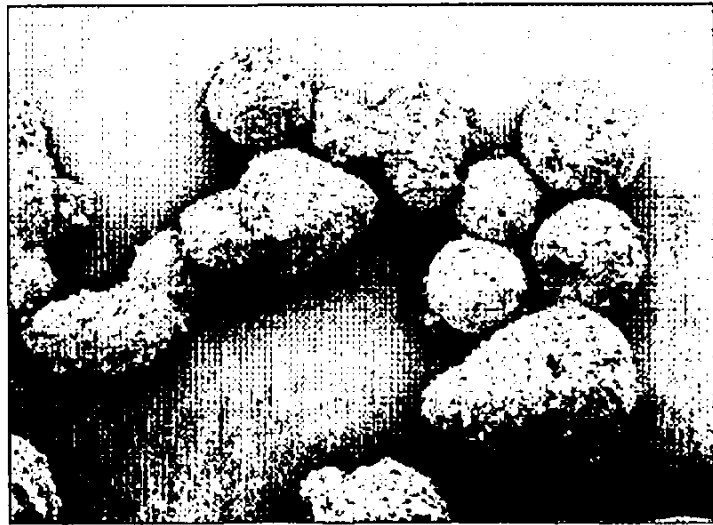
ŞEKİL 3a

50µm



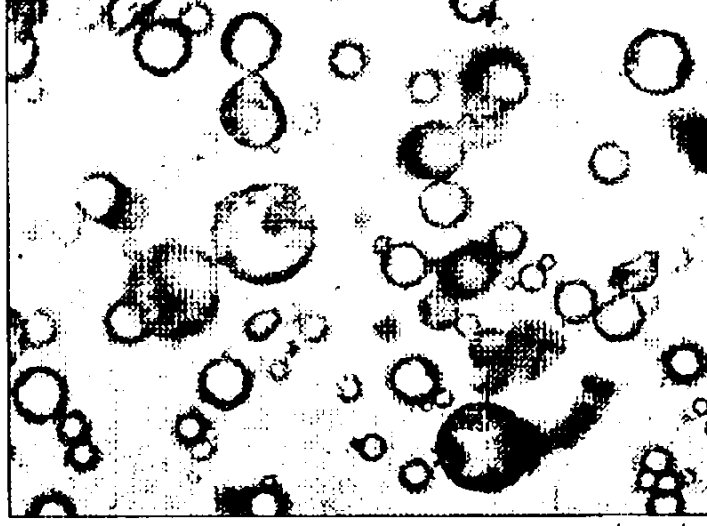
ŞEKİL 3b

20µm



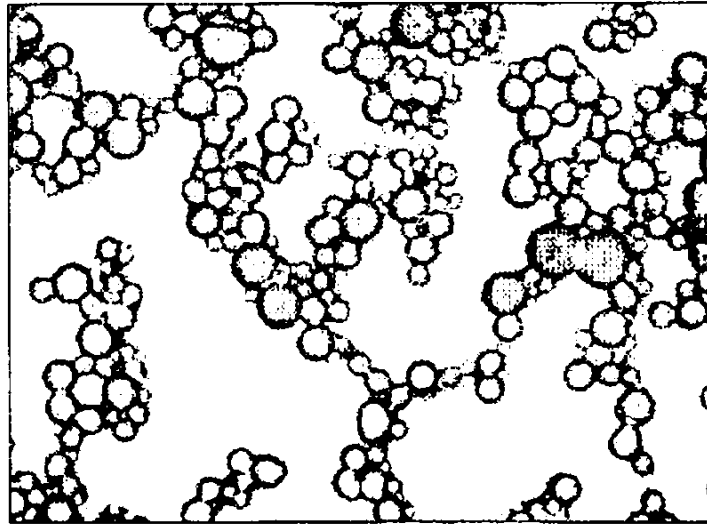
ŞEKİL 4

20µm



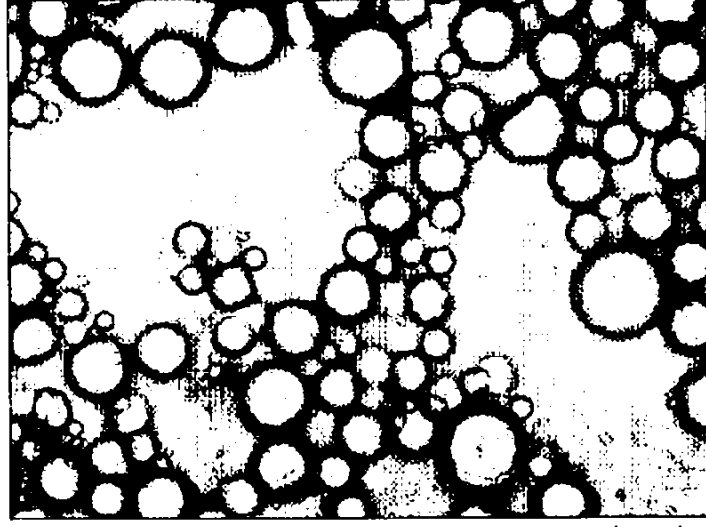
ŞEKİL 5

20µm



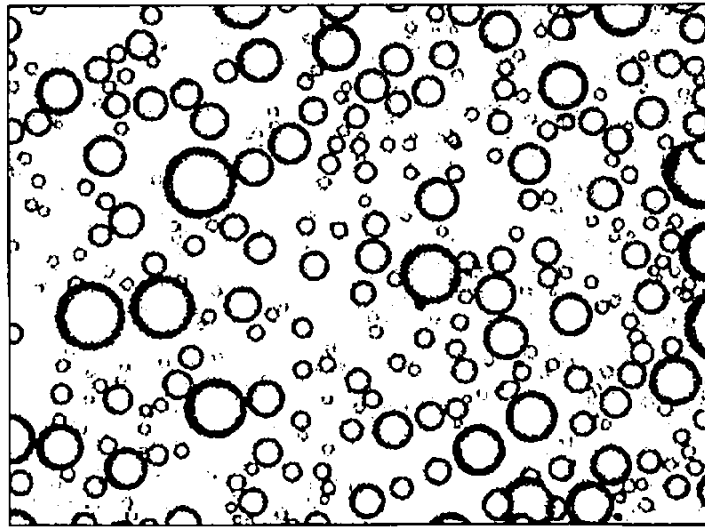
ŞEKİL 5a

50µm



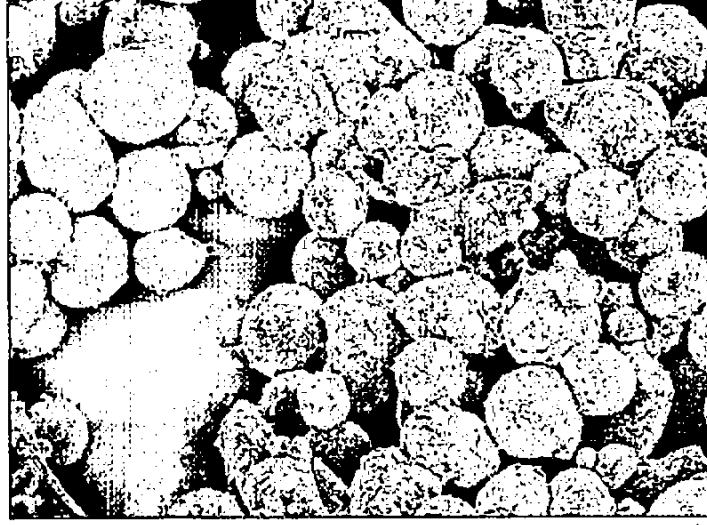
ŞEKİL 5b

20µm



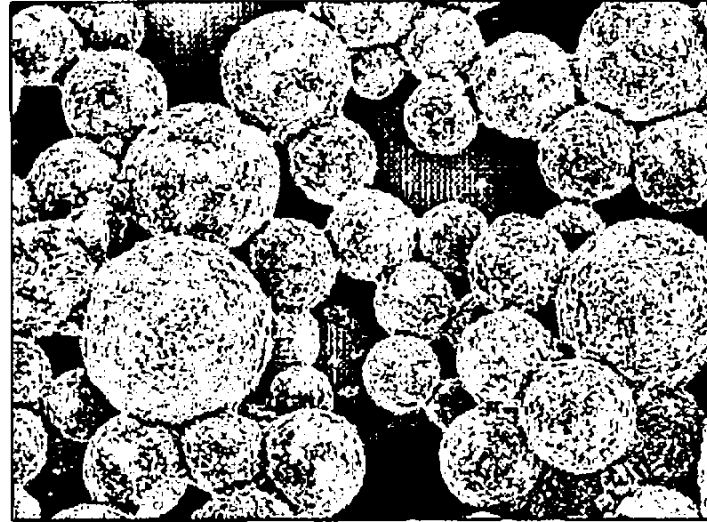
ŞEKİL 6a

100µm



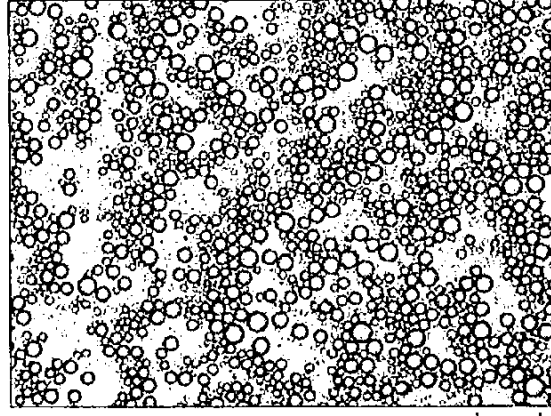
ŞEKİL 6b

20µm



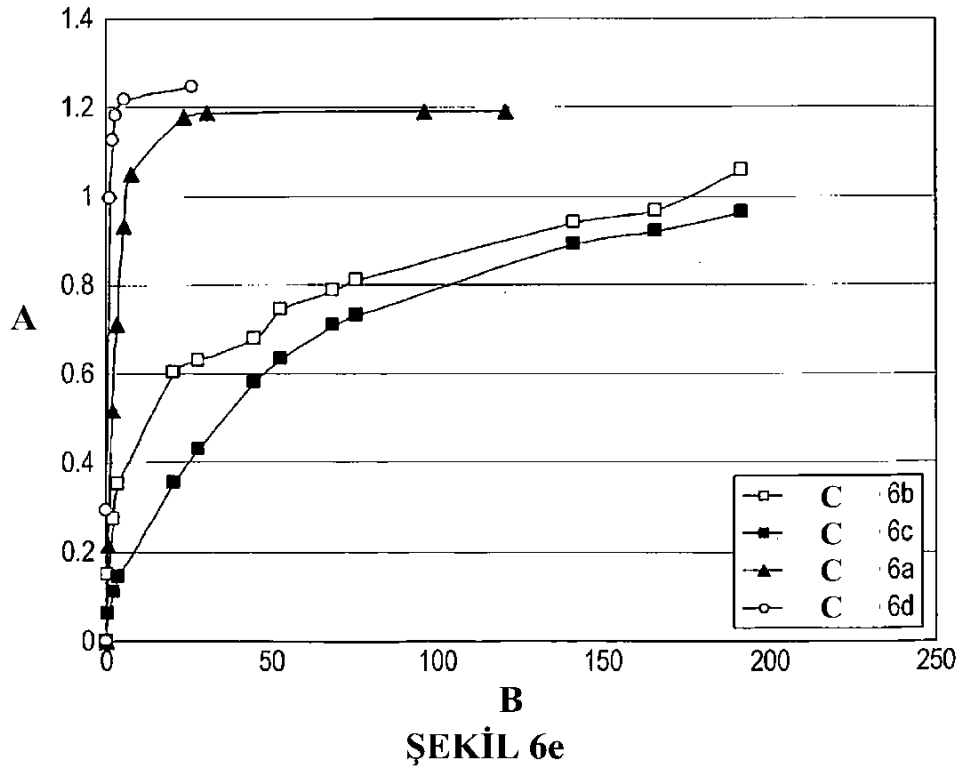
ŞEKİL 6c

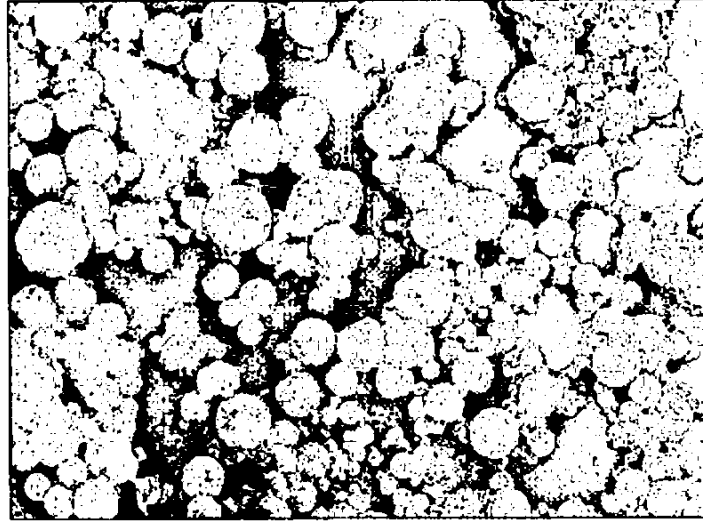
20µm



ŞEKİL 6d

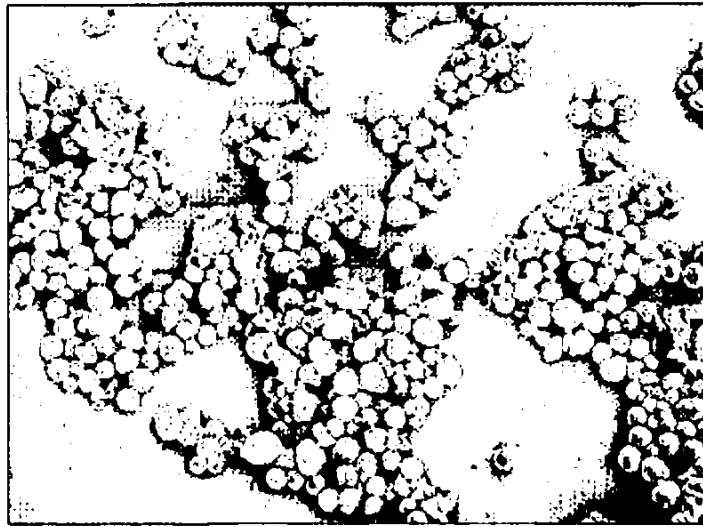
100μm





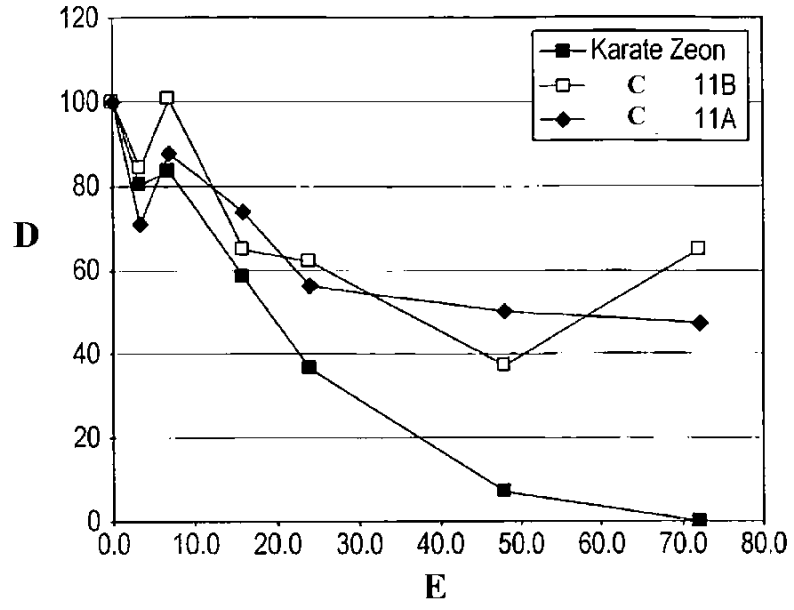
ŞEKİL 7

100µm

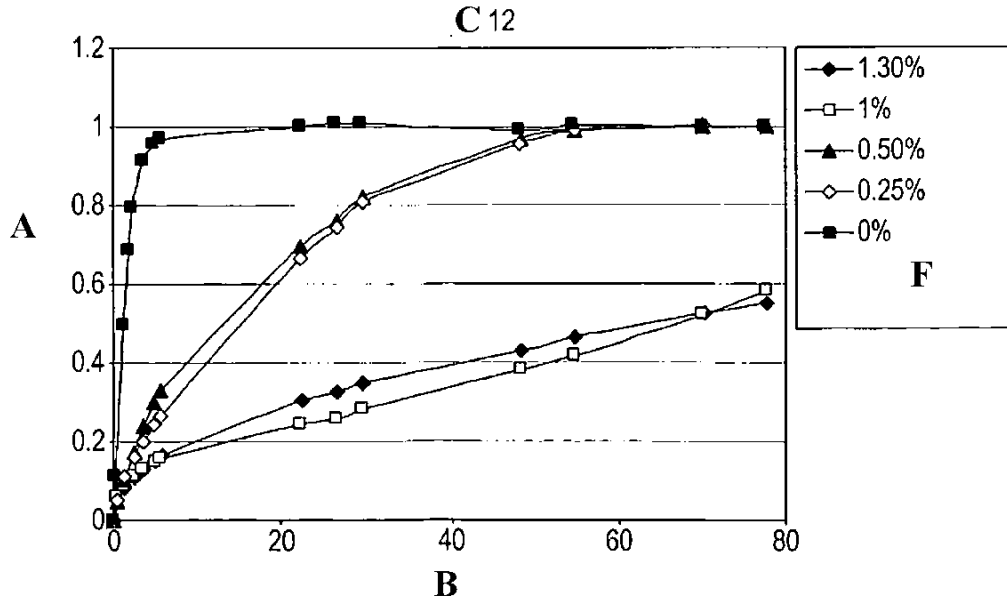


ŞEKİL 8

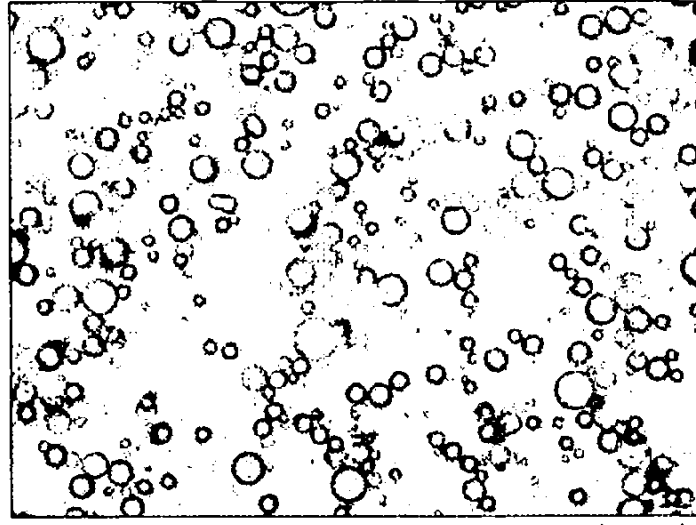
100µm



ŞEKİL 9

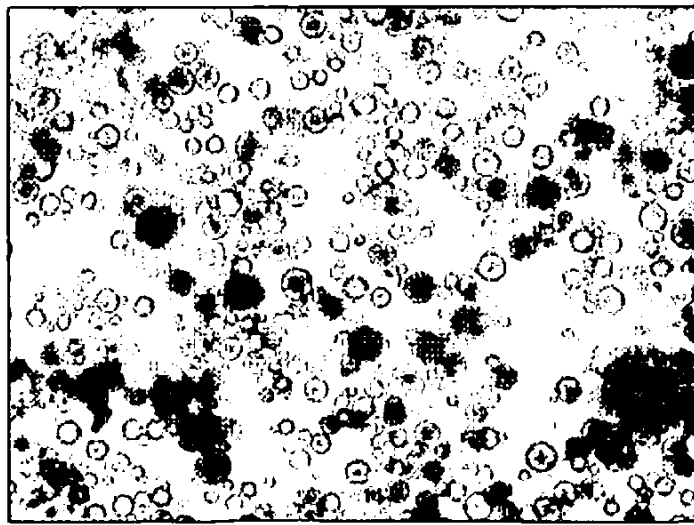


ŞEKİL 10



ŞEKİL 11

50µm



ŞEKİL 12

50µm