



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**215 556 B**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 01947  
(22) A bejelentés napja: 1991. 12. 12.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
07/651,836 1991. 02. 06. US  
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 91/09430  
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/13448

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**A 01 N 25/28**  
A 01 N 37/22  
A 01 N 37/26

(40) A közzététel napja: 1994. 06. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1999. 01. 28.

(72) Feltalálók:

Rodson, Marius, El Sobrante, Kalifornia (US)  
Scher, Herbert B., Moraga, Kalifornia (US)

(73) Szabadalmas:

ZENECA INC., Wilmington, Delaware (US)

(74) Képviseelő:

Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó Szabadalmi  
és Védjegy Iroda, Budapest

(54) **Eljárás alfa-klór-2'-metil-6'-etil-N-(etoxi-metil)-acetanilidet tartalmazó  
mikrokapszulák előállítására**

### KIVONAT

A találmány tárgya eljárás folyékony anyag pórusos burokból való mikrokapszulázására az anyagnak a burokon keresztül történő lassú felszabadítása céljából, oly módon, hogy

a) egy, a folyékony anyagot és egy abban feloldott, éterezett aminogyanta előpolimert tartalmazó szerves oldatot állítanak elő, ahol az előpolimer metilolcsoportjainak 50–98%-a 4–10 szénatomos alkohollal éterezett,

(b) a szerves oldatból emulziót állítanak elő olyan folytonos fázisú vizes oldatban, amely vízből és egy felületaktív anyagból áll, ahol az emulzió a folytonos vizes oldatban diszpergált szerves oldat diszkrét cseppecskéiből áll, így a szerves oldat diszkrét cseppecskéi és a körülöttük levő folytonos fázisú vizes oldat között határfelület jön létre és

(c) a határfelülettel szomszédos diszkrét cseppecskék szerves fázisában levő aminogyanta előpolimer in situ önkondenzálódását és keményedését játszatják le oly módon, hogy egyidejűleg az emulziót 20 °C és 100 °C közötti hőmérsékletre melegítik, az emulzióhoz savanyítószert adnak és az emulzió pH-értékét 0 és 4 között tartják annyi ideig, ami lehetővé teszi a gyanta előpolimerek in situ kondenzálódásának a befejeződését, hogy a szerves oldat folyékony cseppecskéi olyan kapszulák-ká alakuljanak, amelyek szilárd, a folyékony anyagot magába záró, permeábilis polimer burokból állnak, ahol az eljárást az jellemzi, hogy a folyékony anyag a herbi-  
cid hatású  $\alpha$ -klór-2'-metil-6'-etil-N-(etoxi-metil)-acetanilidből (acetoklór) áll.

A találmány tárgya eljárás  $\alpha$ -klór-2'-metil-6'-etil-N-(etoxi-metil)-acetanilidet tartalmazó mikrokapszulák előállítására, ahol a kapszulázószer egy módosított aminogyanta polimerből készített film.

Mind a mezőgazdasági, mind a nem mezőgazdasági vegyszerek esetében jól ismert az irodalomból membránok, bevonatok és kapszulák felhasználása folyékony anyagok ellenőrzött felszabadítására. A mezőgazdaságban az ellenőrzött felszabadítás technikája javítja a herbicidek, inszekticidek, fungicidek, baktericidek és műtrágyák hatékonyságát. Nem mezőgazdasági felhasználás a kapszulázott színezékek, tinták, gyógyszerek, ízesítőanyagok és illatanyagok előállítására való felhasználás.

Az ellenőrzött felszabadított anyagok legismertebb formái a bevont cseppek vagy mikrokapszulák, bevont szilárd anyagok, beleértve mind a pórusos, mind a nem pórusos részecskéket és a szilárd részecskék bevont aggregátumait. Néhány esetben vízdoldható kapszulázófilm a kívánatos, amely akkor szabadítja fel a kapszulázott anyagot, amikor a kapszula vízzel kerül érintkezésbe. Más bevonatokat úgy készítenek, hogy a bezárt anyagot akkor szabadítsa fel, amikor a kapszulát külső erő felszakítja.

Vannak olyan kapszulák is, amelyek természetüknél fogva porózusak, és a bezárt anyag diffúzió útján lassan szabadul fel a pórusokon keresztül és jut a kapszulát körülvevő közegbe. Azon túlmenően, hogy ezek a bevonatok ellenőrzött felszabadulást tesznek lehetővé, meg is könnyítik a vízzel nem elegyedő folyadékok vízben és víztartalmú közegben, így nedves talajban való diszpergálódását. Az ily módon kapszulázott cseppecskék különösen jól használhatók a mezőgazdaságban, ahol gyakran van jelen öntözésből, esőből és víz porlasztásából származó víz. Számos eljárás ismert az ilyen kapszulák előállítására.

Az egyik eljárás szerint a kapszulákat fázis-szeparálással állítják elő vizes oldatból valamilyen hidrophil kolloid szől koacerválásával. Ilyen eljárást írnak le az US 2.800.457 és 2.800.458 számú szabadalmi leírásban.

Határfelületi polimerizációs eljárást ismertetnek az US 4.046.741 és 4.140.516 számú szabadalmi leírásban, ahol a filmképző reagenseket feloldják a hidrofób folyadékban, amelyet vízben diszpergálnak, a reakció a határfelületen játszódik le, amikor a fázisok emulzióként érintkezésbe kerülnek.

További határfelületi polimerizációs eljárást írnak le az US 3.726.804 számú szabadalmi leírásban, ahol kezdetben az összes filmképző alkotórész a hidrofób cseppecskékben van, amelyek a kapszulázandó anyagon kívül egy alacsony forráspontú vagy poláris oldószert is tartalmaznak. Melegítéskor az oldószert felszabadul és belép a vizes fázisba (az emulzió folytonos fázisába) és a filmképző anyagok a határfelületen akumulálódnak és polimerizálódnak.

Peroxidkatalizátorral végzett olefinpolimerizációt írnak le a 9168/1961 számon nyilvánosságra hozott japán szabadalmi bejelentésben, ekkor egy olajban oldhatatlan polimer képződik az olajcseppek felületén.

A GB 952.807 és 965.074 számú szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet, ahol egy szilárd anyagot, így

viaszt vagy egy hőre lágyuló gyantát megolvasztanak, diszpergálnak és lehűtenek, hogy a folyadék cseppecskék körül kapszulázófilm keletkezzen.

Az US 3.111.407 számú szabadalmi leírás egy porlasztva szárító eljárást ír le, ahol a porlasztás pillanatában kapszulázott cseppecskék keletkeznek.

Ezek az eljárások a berendezés költségében, az energiaszükségletben, a mikrokapszulaméret szabályozásának az egyszerűségében, az extra reagensek, így a katalizátorok és ülepedésgátló szerek szükségességében és a mikrokapszulafázis százalékos mennyiségében térnek el egymástól. A találmány feladata tehát, hogy egy egyszerű, olcsó megoldást adjon egyforma és könnyen szabályozható méretű mikrokapszulák előállítására, amelyek további kezelés nélkül felhasználhatók.

Azt tapasztaltuk, hogy egy vízben lényegében oldhatatlan, folyékony anyag porózus burokból kapszulázható oly módon, hogy

(a) egy, az említett anyagot és egy abban feloldott, éterezett aminogyanta előpolimert tartalmazó szerves oldatot állítunk elő, ahol az előpolimer metilolcsoportjainak 50–98%-a 4–10 szénatomos alkohollal éterezett,

(b) a szerves oldatból emulziót állítunk elő olyan folytonos fázisú vizes oldatban, amely vízből és egy felületaktív anyagból áll, ahol az emulzió a folytonos vizes oldatban diszpergált szerves oldat diszkrét cseppecskéiből áll, így a szerves oldat diszkrét cseppecskéi és a körülöttük levő folytonos fázisú vizes oldat között határfelület jön létre és

(c) a határfelülettel szomszédos diszkrét cseppecskék szerves fázisában levő aminogyanta előpolimer in situ önkondenzálódását és keményedését játszátjuk le oly módon, hogy egyidejűleg az emulzióit körülbelül 20 °C és körülbelül 100 °C közötti hőmérsékletre melegítjük, savanyítószert adunk hozzá, és az emulzió pH-értékét körülbelül 0 és körülbelül 4 között tartjuk annyi ideig, ami lehetővé teszi a gyanta előpolimer in situ kondenzálódásának a befejeződését, hogy a szerves oldat folyékony cseppecskéi olyan kapszulákká alakuljanak, amelyek szilárd, a folyékony anyagot magába záró, permeábilis polimer burokból állnak.

Ezt az eljárást az EP 158 449 számú szabadalmi leírásban ismertetik, és számos, ily módon kapszulázható peszticidet sorolnak fel.

A találmány alapja az a felismerés, hogy ha az acetoklór herbicidet ezzel az eljárással kapszulázzuk, a kapszulát ugyanolyan módon viselkednek, mint az antidotumot tartalmazó, nem kapszulázott készítmények.

A találmány szerinti eljárással előállított mikrokapszulák képesek arra, hogy a kapszulázott folyadékot lassú ütemben felszabadítva diffúzióval a burkon keresztül a körülöttük levő közegbe juttassák. A találmány mind a fentiekben leírt eljárásra, mind az így előállított mikrokapszulákra vonatkozik.

A találmány könnyen adaptálható a felhasznált anyagok, a kívánt termék fajtája és a gazdaságosság igényei szerint. Az alábbiak azt mutatják, hogy az eljárás és az eljárás terméke széles határokon belül változtatható.

#### A) A magfolyadék

Lényeges, hogy a kapszulák belsejét képező szerves oldat (azaz a magfolyadék) lényegében vízben oldhatatlan legyen. Előnyös esetben oldhatósága környezeti körülmények között körülbelül 5000 ppm (tömeg) vagy ennél kisebb. A szerves oldat lehet egyetlen folyékony anyag vagy egy vagy több, közömbös oldószerben feloldott folyékony vagy szilárd hatóanyag, ahol az oldószer legfeljebb csak kissé oldódik vízben. Az utóbbi esetben a folyékony vagy feloldott szilárd anyagnak előnyösen a szerves fázisban kell lennie, amikor a két fázis egyensúlyban van.

A találmány szerinti eljárással számos folyékony anyag kapszulázható. Azok a folyadékok a legelőnyösebbek, amelyek nem reagálnak sem az előpolimerrel, sem a falképző lépésben az önkondenzálódáshoz használt savval, sem pedig a rendszerben levő többi komponenssel. Így bármilyen nem reagáló folyadék alkalmas, amely a burokmembránon keresztül diffundál. A folyadék lehet egyetlen kémiai vegyület vagy két vagy több vegyület keveréke. Bediffundálhat vízbe, talajba, levegőbe vagy bármilyen más, a kapszulát körülvevő közegbe.

A kapszulázásra alkalmas folyadékok közé tartoznak kémiai-biológiai szerek, így herbicidek, inszekticidek, fungicidek, nematocidok, baktericidek, rodenticidek, molluszkicidek, akaricidek, larvicidek, állatokat, rovarokat és madarakat elriasztó szerek, növénynövekedést szabályozó anyagok, műtrágyák, feromonok, nemi csalétek, ízesítő- és szagkompozíciók. A találmány szerinti mikrokapszulák különösen jól adaptálhatók a peszticidekre, beleértve a tiokarbamátokat, ditiokarbamátokat, acetamidokat, anilideket, szulfonamidokat, triazinokat, szerves foszforvegyületeket és piretroidokat. Az ilyen vegyületek példái az alábbiak, a nemzetközi szabad neveket zárójelbe tettük.

#### Herbicidek

S-Etil-N-ciklohexil-N-etil-tiokarbamát (cikloát),  
 S-etil-hexahidro-1H-azepin-1-karbotioát (molínát),  
 S-2,3-diklór-allil-diizopropil-tiokarbamát (diallát),  
 S-2,3,3-triklór-allil-diizopropil-tiokarbamát (triállát),  
 S-etil-dipropil-tiokarbamát (EPTC),  
 S-4-klór-benzil-dietil-tiokarbamát (bentiokarb),  
 S-etil-diizobutil-tiokarbamát (butilát),  
 S-benzil-di-szek-butil-tiokarbamát,  
 S-propil-dipropil-tiokarbamát (vermolát),  
 S-propil-butil-etil-tiokarbamát (pebulát),  
 N,N-diallil-klór-acetamid (allildiklór),  
 alfa-klór-6'-etil-N-(2-metoxi-1-metil-etil)-acetanilid (metolaklór),  
 N-butoxi-metil-alfa-klór-2',6'-dietil-acetanilid (butaklór),  
 N-(2-merkaptó-etil)-benzolszulfonamid S-(O,O-diizopropil-foszforditioát)-észtere (benszulfid),  
 N-benzil-N-izopropil-trimetil-acetamid (butam),  
 2-klór-allil-dietil-ditiokarbamát (CDEC),  
 2-szek-butil-4,6-dinitro-fenol (dinoszeb),  
 2,6-dinitro-N,N-dipropil-kumidin (izopropalin),  
 N-(ciklopropil-metil)-alfa,alfa,alfa-trifluor-2,6-dinitro-N-propil-p-toluidin (profluralin),

2-(1,2-dimetil-propil-amino)-4-etil-amino-6-metil-tio-1,3,5-triazin (dimetametrin),  
 2-etil-5-metil-5-(2-metil-benzil-oxi)-1,3-dioxán.

#### Inszekticidek

- 5 S-terc-Butil-tiometil-O,O-dietil-foszforditioát (terbufosz),  
 O,O-dietil-O-4-metil-szulfonil-fenil-foszforditioát (fenzulfotion),  
 O,O-dietil-O-2-izopropil-6-metil-pirimidin-4-il-foszforditioát (diazinon),  
 10 O,O-dietil-S-2-etiltioetil-foszforditioát (diszulfoton),  
 S-klór-metil-O,O-dietil-foszforditioát (klórmefosz),  
 O-etil-S,S-dipropil-foszforditioát (etoprofosz),  
 O,O-dietil-S-etiltiometil-foszforditioát (forát),  
 15 O-(4-bróm-2-klór-fenil)-O-etil-S-propil-foszforditioát (profenofosz),  
 S-1,2-(etoxi-karbonil)-etil-O,O-dimetil-foszforditioát (malation),  
 O,O,O',O'-tetraetil-S,S'-metilén-di(foszforditioát)  
 20 (etion),  
 O-(4-bróm-2,5-diklór-fenil)-O,O-dietil-foszforditioát (bromofoszetil),  
 S-4-klór-feniltiometil-O,O-dietil-foszforditioát (karbofenotion),  
 25 2-klór-1-(2,4-diklór-fenil)-vinil-dietil-foszfát (klórfenvinfosz),  
 O-2,5-diklór-4-(metil-tio)-fenil-O,O-dietil-foszforditioát (klórtiofosz),  
 O-4-ciano-fenil-O,O-dimetil-foszfortioát (cianofosz),  
 30 O,O-dimetil-O-2-metiltioetil-foszfortioát (demefion),  
 O,O-dietil-O-2-etiltioetil-foszfortioát (diklórfontion),  
 O-2,4-diklór-fenil-O-etil-fenil-foszfonotioát (EPBP),  
 O,O-dietil-O-5-fenil-izoxazol-3-il-foszfortioát (izoxation),  
 35 1,3-di(metoxi-karbonil)-1-propen-2-il-dimetil-foszfát,  
 S,S'-(1,4-dioxán-2,3-diil)-O,O,O',O'-tetraetil-di(foszforditioát) (dioxation),  
 O,O-dimetil-O-4-nitro-m-tolil-foszfortioát (fenitrotion),  
 40 O,O-dimetil-O-4-metiltio-m-tolil-foszfortioát (fention),  
 O-(5-klór-1-izopropil-1,2,4-triazol-3-il)-O,O-dietil-foszfortioát (izazofosz),  
 S-2-izopropiltioetil-O,O-dimetil-foszforditioát (izotioát),  
 45 4-(metiltio)-fenil-dipropil-foszfát (propafosz),  
 1,2-dibróm-2,2-diklór-etil-dimetil-foszfát (naled),  
 O,O-dietil-alfa-ciano-benzilidén-amino-oxi-foszfonotioát (foxim),  
 50 O,O-dietil-O-4-nitro-fenil-foszfortioát (paration),  
 O-2-dietil-amino-6-metil-pirimidin-4-il-O,O-dietil-foszfortioát (pirimifosz-etil),  
 O-2-dietil-amino-6-metil-pirimidin-4-il-O,O-dimetil-foszfortioát (pirimifosz-metil),  
 55 (E)-O-2-izopropoxi-karbonil-1-metil-vinil-O-metil-etil-foszforamidotioát (propetamfosz),  
 O,O,O',O'-tetraetil-ditiopirofoszfát (szulfotep),  
 O,O,O',O'-tetrametil-O,O'-tiodi-p-fenilén-difoszfortioát (temefosz),  
 60 S-2-etiltioetil-O,O-dimetil-foszforditioát (tiometon),

O,O-dietil-O-1-fenil-1,2,4-triazol-3-il-foszfotioát (triazofosz),  
 O-etil-O-2,4,5-triklór-fenil-etil-foszfotioát (trikloronát),  
 (±)-3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-enil-(±)-cisz,transz-krizantemát (alletrin),  
 (±)-3-allil-2-metil-4-oxo-ciklopent-2-enil-(±)-transz-krizantemát (bioalletrin),  
 3-fenoxi-benzil-(±)-cisz,transz-krizantemát (fenotrin),  
 piretrinek,  
 2-(2-butoxi-etoxi)-etil-tiocianát,  
 izobornil-tiociano-acetát (terpinil-tiociano-acetát),  
 szén-diszulfid,  
 2-(4-terc-butil-fenoxi)-ciklohexil-prop-2-inil-szulfid (propargit),  
 4,6-dinitro-6-oktil-fenil-krotonátok (dinokap),  
 etil-4,4'-diklór-benzilát (klórbenzilát).

#### Lombtalanítószer

S,S,S-Tributil-foszfotritioát,  
 tributil-foszfotritioát (merfosz).

#### Fungicidok

Réz-naftenátok,  
 5-etoxi-3-triklór-metil-1,2,4-tiadiazol (etridiazol),  
 O-etil-S,S-difenil-foszfotritioát (edifenfosz).

#### Rovarriasztók

6-Butoxi-karbonil-2,3-dihidro-2,2-dimetil-pirán-4-on (butopironoxil),  
 N,N-dietil-m-toluamid (deet),  
 dibutil-ftalát,  
 dibutil-szukcinát,  
 1,5a,6,9a,9b-hexahidro-4a(4H)-dibenzofurán-karboxaldehid, dipropil-piridin-2,5-dikarboxilát.

A találmány szerinti kompozíciókban alkalmazható magfolyadék sok különböző típusa közül előnyösek a peszticidek, a peszticidek bizonyos csoportjai különösen előnyösek. Egy ilyen csoport az (I) általános képletű helyettesített tiokarbamatok csoportja, ahol a képletben

R<sup>1</sup> jelentése 1–6 szénatomos alkilcsoport, 2–6 szénatomos alkenilcsoport vagy 7–9 szénatomos fenil-alkil-csoport és ezek a csoportok adott esetben legfeljebb három szubsztituenssel lehetnek helyettesítve, ahol a szubsztituensek halogénatomok és/vagy nitrocsoportok lehetnek, és

R<sup>2</sup> és R<sup>3</sup> egymástól függetlenül 1–6 szénatomos alkilcsoportot vagy 5–7 szénatomos ciklocsoportot jelent, vagy együttesen 4–7 szénatomos alkilcsoportot képvisel.

Az „alkilcsoport”, „alkenilcsoport” és „alkilén-csoport” kifejezés mind az egyenes, mind az elágazó szénláncú csoportokat magában foglalja és a megadott szénatomszám-tartományokba beleértendő az alsó és felső értékek is. Előnyösebb tiokarbamatok azok, amelyeknek a képletében R<sup>1</sup> 2–4 szénatomos alkilcsoportot jelent és R<sup>2</sup> és R<sup>3</sup> vagy egymástól függetlenül 2–4 szénatomos alkilcsoportot képvisel vagy együttesen hexametilcsoportot alkot. A legelőnyösebbek azok a tiokarbamatok, amelyeknek a képletében R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> és R<sup>3</sup> egymástól függetlenül 2–4 szénatomos alkilcsoportot képvisel. A tiokarbamatok különösen hatásos kikelés előtti és utáni herbicidek.

A különösen előnyös peszticidek másik csoportját az anilid herbicidek alkotják, előnyösen az irodalomból alfa-halo-acetanilidekként, különösen az alfa-klór-acetanilidekként ismert herbicidek. Ezt az utóbbi vegyületcsoportot a (II) általános képlettel ábrázolhatjuk, ahol a képletben

X jelentése halogénatom,  
 R<sub>4</sub> egy vagy több 1–6 szénatomos alkilcsoportot, 1–6 szénatomos alkoxicsoportot vagy halogénatomot képvisel,

n értéke 0 vagy 1 és 5 közötti egész szám és

R<sub>5</sub> 1–6 szénatomos alkilcsoportot, 2–8 szénatomos alkoxi-alkil-csoportot vagy pirazol-1-metil-csoportot jelent.

Előnyös (II) általános képletű vegyületek azok, amelyeknek a képletében X klór- vagy brómatomot (a legelőnyösebb esetben klóratomot) jelent, n értéke 0, 1 vagy 2, R<sub>4</sub> 1–4 szénatomos alkilcsoportot (a legelőnyösebb esetben metil-, etil- vagy terc-butil-csoportot) képvisel és R<sub>5</sub> jelentése 2–6 szénatomos alkoxi-alkil-csoport. Néhány, ebbe a csoportba tartozó vegyület az alábbi:

alfa-klór-2'-metil-6'-etil-N-(2-metoxi-1-metil-etil)-acetanilid (metolaklór),

25 N-butoxi-metil-alfa-klór-2',6'-dietilacetanilid (butaklór),  
 alfa-klór-2',6'-dietil-N-(metoxi-metil)-acetanilid (alaklór),

alfa-klór-2'-metil-6'-etil-N-(etoxi-metil)-acetanilid (acetoklór),

30 alfa-klór-2',6'-dimetil-N-(1H-pirazol-1-il-metil)-acetanilid (metazoklór),

alfa-klór-2',6'-dietil-N-(2-propoxi-etil)-acetanilid (pretilaklór),

alfa-klór-2',6'-dimetil-N-(metoxi-etil)-acetanilid (dimetaklór),

35 alfa-klór-N-izopropil-acetanilid (propaklór).

Azoknak a haszonnövényeknek a körét, amelyeken bizonyos herbicidek hatásosan alkalmazhatók, oly módon szélesíthetjük, hogy a herbicid készítményhez antidotumot adunk. Az antidotum segít megvédeni a haszonnövényt a herbicid által okozott károsodástól, anélkül azonban, hogy jelentősen megváltoztatná a herbicidnek a nemkívánt gyomnövényre gyakorolt hatását. Az antidotum ezáltal a herbicid hatását szelektívebbé teszi. Hatásos antidotum a diklór-acetamidok, így az N,N-di-allil-2,2-diklór-acetamid, 2,2-dimetil-3-(diklór-acetil)-oxazolidin, 2,2-dimetil-5-fenil-3-(diklór-acetil)-oxazolidin, 2,2,5-trimetil-3-(diklór-acetil)-oxazolidin és a 2,2-spirociklohexil-3-(diklór-acetil)-oxazolidin, a dioxolánok, így a 2-(diklór-metil)-2-metil-1,3-dioxolán és a 2-(diklór-metil)-2-metil-4-etil-1,3-dioxolán, az S-tiazol-karbonsav, 2-klór-4-(trifluor-metil)-(fenil-metil)-észter („flurazol”), 2,2-diklór-1-(1,2,3,4-tetrahidro-1-metil-2-izokinolil)-etanon és más, az US 4.936.901 számú szabadalmi leírásban leírt vegyületek, különböző, az US 4.859.232 számú szabadalmi leírásban leírt, helyettesített aril-ciklopropán-karbonitrilek és az 1,8-naftálsavanhidrid. A maximális hatás biztosítására az antidotum nem mérgező, antidotum hatást kifejtő mennyiségben van jelen a készítményben. A „nem mérgező” kifejezés

olyan mennyiséget jelent, amely legfeljebb kismértékű károsodást okoz a haszonnövényen. Az „antidotum hatást kifejtő mennyiség” olyan mennyiség, amely lényegesen csökkenti a herbicidnek a haszonnövényre gyakorolt káros hatását. A herbicid és az antidotum előnyös tömegaránya 0,1:1 és 30:1 közötti, a legelőnyösebb tömegarány 3:1 és 20:1 közötti.

Ha a találmány szerinti eljárást valamilyen anilid, különösen alfa-halo-acetanilid herbicidet, különösen a fentiekben előnyösnek nevezett ilyen vegyületet tartalmazó, mikrokapszulázott termékek előállítására használjuk, a kapott termékek ugyanolyan jó eredményeket mutatnak, mint az anilideket vagy alfa-halo-acetanilideket tartalmazó termékek, amelyeket bizonyos haszonnövények esetében általában antidotummal kell alkalmazni. Az ilyen herbicidek példái az acetoklór és a metolaklór. Az aminogyanta és az eljárás körülményeinek a megfelelő megválasztásával olyan, anilideket, különösen alfa-halo-acetanilideket tartalmazó, mikrokapszulázott készítményeket állíthatunk elő, amelyek az ugyanazt a herbicidet tartalmazó más készítményekhez képest kisebb mennyiségben tartalmazzák ugyanazt az antidotumot, vagy gyengébb antidotumot tartalmaznak, vagy nincs is szükség antidotumra. Bár nem kívánunk semmilyen teóriához ragaszkodni, úgy véljük, hogy a találmány szerinti mikrokapszulák fala elég permeabilis ahhoz, hogy lehetővé tegye az anilid, különösen az alfa-halo-acetanilid herbicid gyomirtáshoz megfelelő mennyiségének vagy megfelelő sebességgel történő ellenőrzött átjutását, de nem elegendő ahhoz, hogy bizonyos haszonnövényeket, különösen a kukoricát károsítsa

Sok peszticid felhasználhatósága azzal is bővíthető, ha a peszticid készítmény mikrokapszulamagjába szinergizmust kiváltó anyagot viszünk be. A szinergizmust kiváltó anyagok olyan vegyületek, amelyek önmagukban csak kismértékű peszticid hatást mutatnak vagy egyáltalán nem mutatnak ilyen hatást, ha azonban egy peszticiddel kombináljuk, olyan kombinációt kapunk, amelynek a peszticid hatása jelentősen nagyobb, mint az alkalmazott vegyületek külön-külön tapasztalt hatásának az összege. Értékes, szinergizmust kiváltó anyag például az 5-1-[2-(etoxi-etoxi)-etoxi]-etoxi-1,3-benzodioxol (szezamex), 1,4-di-(1,3-benzodioxol-5-il)-tetrahydrofuro[3,4-c]furán (szezamin), 1-metil-2-(3,4-metilén-dioxi-fenil)-etil-oktil-szulfoxid (szulfoxid) és 5-[2-(2-butoxi-etoxi)-etoxi-metil]-6-propil-1,3-benzodioxol (piperonil-butoxid). Ha használunk szinergizmust kiváltó anyagot, akkor hatásos mennyiségben alkalmazuk, azaz olyan peszticid – szinergizmust kiváltó anyag arányt biztosítunk, amelynek az esetében szinergikus hatás figyelhető meg. Ez az arány nagyon eltérő lehet az egyes kombinációk esetében.

#### B) Előpolimer

A találmány céljainak megfelelő előpolimerek olyan részlegesen éterezett aminogyanta előpolimerek, amelyek a szerves fázisban jól oldódnak, vízben pedig rosszul. Az előpolimer nem éterezett formájában nagyszámú metilolcsoportot ( $-CH_2OH$ ) tartalmaznak molekulaszervezetükben. Az éterezés azt jelenti, hogy a

hidroxilcsoportok hidrogénatomjait alkilcsoportokkal helyettesítjük, az éterezést úgy végezzük, hogy az előpolimert alkohollal kondenzáljuk. Ha az alkilcsoportok négy vagy több szénatomosak, ezek az előpolimer molekulán levő hidroxilcsoportok körülbelül több, mint 50%-át helyettesítik, az előpolimer oldhatóvá válik a szerves fázisban. A teljes éterezést azonban el kell kerülni, minthogy hidroxilcsoportokra szükség van az in situ önkondenzációs polimerizációhoz, amely a falképző lépésben megy végbe. Ezért a találmány szerinti eljárásban használható előpolimerek azok, amelyekben a hidroxilcsoportok hidrogénatomjainak 50–98%-át helyettesíti 4–10 szénatomos alkilcsoport. Előnyös esetben a csoportoknak 70–90%-át étereztük 4–6 szénatomos alkohollal. Az eljárásban mind az egyenes, mind az elágazó szénláncú alkoholok használhatók, az említett szénatomszám-tartományba beleértjük a tartomány alsó és felső határát is.

Az aminogyanták a polimerek ismert csoportját alkotják, például az „50 Years of Amino Coating resins” című szakkönyvben [Kirsch, Albert J., szerkesztette Winchell Co. (Philadelphia) 1986.] írták le ezeket. Az említett aminogyantákat egy aminotartalmú vegyületből és formaldehidből állítják elő. Az aminogyanták általában négy alcsoportba sorolhatók, ezek a karbamid-formaldehid-, melamin-formaldehid-, benzoguanamin-formaldehid- és glikoluril-formaldehid-gyanták. A találmány szerinti eljárásban az első két említett csoport az előnyös, a legelőnyösebbek a karbamid-formaldehid előpolimerek.

Az éterezett aminogyanta előpolimerek a kereskedelemben beszerezhető alkoholos oldatok formájában vagy alkohollal és xilollal készített keverék alakjában. Az oldószerként használt alkohol általában azonos az éterezőszerként alkalmazott alkohollal. A legáltalánosabban n-butanolt és izobutanolt használunk. Az éterezési (butilezési) fok a kereskedelemben kapható készítmények esetében 70% és 90% közötti és az oldat 50–85 tömeg% előpolimert tartalmaz. Kismennyiségű szabad formaldehid gyakran szintén jelen van. Ezeket az oldatokat általában mint alkidgyanták térhálóító szereit árusítják és elsősorban bevonó- és fedőanyagok, így festékek és lakkok előállítására használják.

A kereskedelemben nem éterezett aminogyanta előpolimerek is kaphatók vizes oldatok vagy vízben oldható szilárd anyagok alakjában, ezeket adhézív anyagokként alkalmazzák. Ezek a kívánt alkohollal végzett kondenzációval éterezhetőek gyengén savas, alkoholos oldatban. A kondenzáció során képződő vizet az alkohollal azeotrop alakjában ledesztilláljuk, amíg a kívánt kondenzációs (éterezési) fokot el nem érjük.

A példákban említett előpolimereken kívül Cymel megjelöléssel is kaphatók előpolimerek, ezeket az American Cyanamid Co. gyártja (melamin-formaldehid, benzoguanamin-formaldehid és glikoluril-formaldehid előpolimerek).

Az aminogyanta előpolimereket ismert eljárásokkal állíthatjuk elő amin (előnyösen karbamid vagy melamin) és formaldehid reagáltatásával. Karbamid-formaldehid előpolimereket például karbamid- és formaldehid- bázissal katalizált reakciójával állíthatunk elő víz-

ben, ahol a tömegarány egy tömegrész 0,6–1,3 rész formaldehid 1 tömegrész karbamidra számítva (1,2:1 – 2,6:1 mólban kifejezve), a reagáltatást 7,5–11,0 pH-értéken végezzük 50 °C és 90 °C közötti hőmérsékleten. Az éterezést ezután a fentiekben ismertetett módon végezzük.

Az éterezettségi fokot a desztilláció folyamán lehasított víz mennyiségével követhetjük. Bár az éterezettségi fok széles tartományon belül változtatható abból a célból, hogy megfeleljen a reakciórendszer szükségleteinek, az ezt követő falképző lépésben a polimerizáció sebessége csökken, ahogyan az éterezettségi fok növekszik. Ezért a túl magas éterezettségi fok hajlamos arra, hogy gátolja a falképződés előrehaladását. Az előpolimer vízdoldhatósága azonban szintén csökken az éterezettségi fok növekedésével. Minthogy az alacsony vízdoldhatóság az előpolimer kívánt jellemzője, a legcélszerűbb elkerülni a túl alacsony éterezettségi fokot. Így a megfelelő és előnyös tartományok fentiekben megadottak.

A magfolyadékból és az éterezett előpolimerből álló szerves oldatot a legcélszerűbben úgy állítjuk elő, hogy az utóbbit valamilyen oldószerben előzetesen eloldjuk, ahogyan azt a kereskedelemben a bevonó- és fedőanyagok előállítására céljából forgalmazzák. Ilyen oldószer távollétében a hidroxilcsoportok között nagy mértékű hidrogénkötés jön létre és az előpolimer egy viaszos szilárd anyag, amelyet nehéz feloldani a kapszula magfolyadékában. A hidrogénkötések megelőzésére és az előpolimer feloldására különösen alkalmasak a poláris szerves oldószerek, ezek példáulként megemlítjük az alkoholokat, ketonokat, észtereket és az aromás oldószereket. Ha az éterezősszer hosszú szénláncú, alkalmazhatunk alifás és más nempoláris oldószereket is. A legcélszerűbb oldószerként ugyanazok az alkoholok alkalmazhatók, amelyeket éterezősszerként használtunk, az oldat közvetlenül az éterező eljárás reakcióelegye.

Az előpolimer koncentrációja a szerves fázisban nem kritikus a találmány gyakorlatban történő megvalósításakor, de széles határok között változtatható a kívánt kapszula-falerősségtől és a kész kapszulában levő magfolyadék kívánt mennyiségétől függően. A legcélszerűbb azonban az, ha olyan szerves fázist alkalmazunk, amelyben az előpolimer koncentrációja 1 tömeg% és 70 tömeg% közötti, előnyösen 5 tömeg% és 50 tömeg% közötti.

C) Kívánt esetben alkalmazott adalékanyagok

A kívánt esetben alkalmazott adalékanyagok közé tartoznak az oldószerek, polimerizációs katalizátorok és a falmódosító szerek.

Az oldószerekkel a falképző reakciót szabályozhatjuk. Amint azt az alábbi E) pontban kifejthetjük, a reakció akkor megy végbe, amikor protonok lépnek érintkezésbe a karbamid-formaldehid előpolimerrel. A szerves fázisnak elég hidrofílnak kell lennie ahhoz, hogy a vizes fázisból protonokat vonzzon a határfelületre, azonban eléggé hidrofóbnak kell lennie ahhoz, hogy megelőzze azt, hogy nagymennyiségű proton lépje át a határfelületet és a cseppecske teljes térfogatában polimerizációt okozzon. Ha a szerves fázisához megfelelően megvá-

lasztott oldószert adunk, az korrigálhatja a szerves fázis jellegét, hogy elérhessük ezeket az eredményeket. Az, hogy szükség van-e oldószerre, és hogy milyen típusú – hidrofób vagy hidrofil – oldószerre van szükség, a magfolyadék anyagától függ. A hidrofób oldószerek példái az alifás és aliciklusos oldószerek, a hidrofil oldószereké az alkoholok és ketonok. Az oldószer mennyiségét szükség szerint változtathatjuk, hogy a kívánt eredményeket elérjük.

10 A falképző reakció elősegítésére szolgáló katalizátorokat vagy a vizes, vagy a szerves fázisához adhatjuk. Katalizátorokat általában akkor használunk, ha a mag anyaga túl hidrofób, minthogy ezek arra szolgálnak, hogy protonokat vonzzanak a szerves fázis felé. Bármilyen vízdoldható katalizátor alkalmazható, amelynek nagy az affinitása a szerves fázisához és képes a proton hordozására. Különösen alkalmasak a karbonsavak és a szulfonsavak. Példaként megnevezzük az o-klór-benzoesavat, 2-fenil-2,2-diklór-ecetsavat, benzoetsavat, 20 szalicilsavat, p-toluol-szulfonsavat és a dodecil-benzol-szulfonsavat. Ugyanaz a katalitikus hatás elérhető úgy is, hogy ezeknek a savaknak a sóit feloldjuk a vizes vagy a szerves fázisban, majd a vizes fázist megsavanyítjuk. Ekkor ioncserével a savas alak keletkezik.

25 A falmódosító szerek azáltal módosítják a fal karakterét, hogy megváltoztatják a mag anyagával szembeni permeabilitását. Az alkalmas falmódosító szerek jelentős számú hidroxil- vagy merkaptocsoportot tartalmaznak, amely csoportok képesek arra, hogy reakcióba lépjenek az előpolimerben lévő metilolcsoportokkal. A falmódosító szert alkalmazhatjuk a szerves oldatban, hogy továbbá kötések létesítsen a metilolcsoportokkal, hogy 30 növelje a térhálósodás mértékét, vagy azért, hogy elfogyasszuk az előpolimeren levő aktív helyeket és így csökkentjük a térhálósodás mértékét. Így az alkalmazott módosítószer fajtájától és a módosítószernak az előpolimerhez viszonyított arányától függően a fal permeabilitását (és így a magfolyadék felszabadulási sebességét) növelhetjük vagy csökkenthetjük. A térhálósító szer egyik példája a ricinusolaj. Előnyös térhálósító, falmódosító szer a pentaeritrit-tetrakis(merkaptopropionát), amelyet Mercaptate Q-43 Ester néven forgalmaz a Cincinnati Milacron Chemicals. Más, hasonló 35 jellegű polifunkciós merkaptán-észtert is alkalmazhatunk.

D) Emulzióképzés

Amikor elkészült a szerves oldat, emulziót képezünk oly módon, hogy a szerves oldatot vízből és egy felületaktív szerből álló vizes oldatban diszpergáljuk.

50 A találmány szerinti eljárás megvalósításakor a szerves és a vizes fázis egymáshoz viszonyított mennyisége nem kritikus és széles határok között változtatható, főképpen a kényelem és a könnyű kezelhetőség korlátozza. A gyakorlatban a szerves fázis a teljes emulzió térfogatának legfeljebb 55%-át teszi ki és a szerves oldatnak a vizes oldatban diszpergált diszkrét cseppecskéiből áll.

55 A felületaktív szer egy fluid határfelület felületi tenziójának a csökkentésére szolgáló, ismert vegyületek bármelyike lehet. Mind a nemionos, mind az anionos

felületaktív szerek alkalmazhatók. A nemionos felületaktív szerek példái a hosszú szénláncú alkil- és merkaptán-poliétoxi-alkoholok, alkil-aril-poliétoxi-alkoholok, alkil-aril-poliéter-alkoholok, alkil-poliéter-alkoholok, poli-oxi-etilén-szorbitán-zsír-sav-észterek, poli-oxi-etilén-éterek és zsírsavak vagy gyantasavak polietilén-glikol-észterei. Az anionos felületaktív szerek példái az alkil- és alkil-aril-szulfonátok kalcium-, amin-, alkanolamin- és alkálisói, a növényi szulfonátok és a foszfor-sav etoxilezett és propoxilezett mono- és diétere. A felületaktív szerek keverékeit is alkalmazhatjuk. Előnyös felületaktív szerek az egyenes szénláncú alkoholok polietilén-glikol-éterei és az alkil- és alkil-aril-szulfonátok alkálisói.

A felületaktív szer mennyisége nem kritikus és széles határok között változtatható, a kényelem kedvéért általában a vizes fázisnak 0,1–5,0 tömeg%-át teszi ki. A felületaktív szert az emulzióképzés előtt vagy után adhatjuk a többi komponenshez.

Néhány rendszerben az emulzió stabilitása oly módon növelhető, hogy a vizes fázishoz védőkolloidot adunk. A védőkolloid stabilizálja a diszpergált rendszert az aggregációval, flokkulálással és a koaleszcenciával szemben. Sok anyagról ismert, hogy védőkolloidként szolgál és a kereskedelemben kapható, ezek közé tartoznak a polivinil-alkoholok, alginátok, alfa- és gamma-protein, kazein, metil-cellulóz, karboxi-metil-cellulóz, zselatin, enyvek, természetes gumik, többértékű savak és a keményítő. A kolloidot hozzáadhatjuk a vizes fázishoz az emulzióképzés előtt, vagy magához az emulzióhoz, annak kialakítása után. Bár a kolloid egy kívánt esetben használt adalékanyag, előnyös, ha jelen van a rendszerben. Különösen előnyös védőkolloid a polivinilalkohol.

További, védőkolloidként szolgáló vegyületek a ligninszulfonátsók, így a nátrium-, kálium-, magnézium-, kalcium- vagy ammóniumsók. A kereskedelemben kapható ligninszulfonátok a Treax, LTS, LTK, illetve LTM, a ligninszulfonsav kálium-, magnézium- és nátriumsói (50%-os oldat), Scott Paper Co., Forest Chemical Products, Marasperse CR, és Marasperse CBOS-3, a nátrium-ligninszulfonát, American Can Co., Polyfon O, Polyfon T, Reax 88B, Reax 85B, Reax 100M, a ligninszulfonsav nátriumsói és a Reax C-21, a ligninszulfonsav kalciumsója, Westvaco Polychemicals, Orzan S és Orzan A, a ligninszulfonsav nátrium- és ammóniumsói, ITT Rayonier, Inc.

A kolloid tényleges mennyisége nem kritikus és bármilyen mennyiség alkalmazható, amely képes arra, hogy növelje az emulzió stabilitását. Az a legcélszerűbb, ha a védőkolloid mennyisége a vizes fázisnak 0,1–5,0 tömeg%-a.

Az emulzió cseppecskemérete nem kritikus, a végtermék legjobb felhasználhatósága céljából a cseppecskék átmérője 0,5 mikron és 4000 mikron közötti. A legtöbb peszticid alkalmazás esetén ez az átmérő előnyösen 1 mikron és 100 mikron közötti. Az emulziót bármilyen szokásos, nagy nyíróerejű keverővel előállíthatjuk. Amikor a kívánt cseppecskeméretet elértük, gyenge keverés általában elegendő ahhoz, hogy megelőzzük a cseppecskék növekedését az eljárás folyamán.

#### E) Falképződés

Amikor elértük a diszpergálódást és a kívánt cseppecskeméretet, a rendszert, pH-értékét 0 és 4,0 közötti, előnyösen 1,0 és 3,0 közötti értékre állítva, megsavanyítjuk. Ez azt eredményezi, hogy az előpolimer önkondenzálódással in situ polimerizálódik és olyan burkot képez, amely teljesen bezárja az egyes cseppecskéket. A savanyítást bármilyen megfelelő anyaggal elvégezzük, például úgy, hogy vízdoldható savat, így hangyasavat, citromsavat, sósavat, kénsavat, foszforsavat és hasonlókat adunk a rendszerhez. A savanyítást elvégezzük savas diszpergálószerrel vagy felületaktív anyagok alkalmazásával, azzal a feltétellel, hogy ezeket a komponenseket az emulzió kialakítása után adjuk a rendszerhez.

Mint ahogy a polimer fal merevebbé válik, az előpolimeren levő aktív csoportok közötti érintkezés egyre nehezebb lesz. Így az in situ lejátszódó önkondenzációs polimerizációs reakció önmagától fejeződik be, és általában teljessé válik. A reakciót azonban teljessé válása előtt a pH növelésével leállíthatjuk. Így a fal záródása, merevsége és permeabilitása szabályozható. Ez a legtöbb esetben a fentiekben leírt módon falmódosító szerrel megvalósítható.

Az in situ lejátszódó önkondenzációs polimerizációs reakció sebessége a savassággal és a hőmérséklettel nő a pH-tól függően. A reagáltatást ezért bármilyen, 20 °C és 100 °C közötti, előnyösen 40 °C és 70 °C közötti hőmérsékleten végezhetjük. A reakció általában néhány órán belül teljessé válik, bár nagyon savas közegben és magas hőmérsékleten a reakció néhány perc alatt teljessé válhat.

Amikor a kapszulák már kialakultak, tárolhatók és vizes diszperzióként alkalmazhatók, vagy lesűrítetők és szárított kapszulák állíthatók elő. A kapszulák mindkét esetben lassan szabadítják fel a magfolyadékot. A diszperziókat előnyösen a folytonos fázisban feloldott diszpergálószerrel stabilizáljuk. Mint ahogy a legtöbb diszpergálószer hatásosabb semleges vagy bázikus oldatokban, előnyös, ha a diszperzió pH-ját megnöveljük, amikor a fal már kialakult. Ezt bármilyen vízdoldható bázissal elvégezhetjük. Bármilyen szokásos diszpergálószer alkalmazhatunk. Tipikus diszpergálószerrel a ligninszulfonátok, polimer alkil-naftalinszulfonátok, nátrium-naftalinszulfonát, polimetilén-bisz-naftalinszulfonát és nátrium-N-metil-N-(hosszú szénláncú sav)-taurátok.

A találmány szerinti eljárás különleges jellemzője, hogy a szerves fázisban levő cseppecskéket magába záró, szilárd, permeabilis polimer burkokat a szerves fázisú cseppecskék és a vizes fázisú oldat között képződő határfelülettel szomszédos szerves fázisban levő előpolimer kondenzációjával alakítjuk ki. Ez annak a következménye, hogy az előpolimereket a szerves fázisban oldjuk fel.

Annak, hogy a polimer burkokat a határfelület szerves oldalán építjük fel, számos előnye van. Az első az, hogy az eljárás maga könnyebben szabályozható, mint a technika állásából ismert eljárások, amelyekben a falképző kondenzációt vizes fázisban valósítják meg. Ha a

kondenzáció a vizes fázisban játszódik le, a falképző polimer lerakódhat annak a konténernek a falaira, amelyben az emulzió van, a keverőre vagy bármilyen más jelenlevő szerkezetre, ezenkívül lerakódhat a cseppecskékre is. Ezzel ellentétben a határfelület szerves oldalán kondenzálódó falképző polimer nem rakódik le a konténer falaira vagy más szerkezetre.

Ezen túlmenően, ha a kondenzáció a vizes fázisban játszódik le, amint az a technika állásában szerepel, kisebb mennyiségű diszpergált szerves fázist kell használni, mert ha nagyobb mennyiségű diszpergált szerves fázist alkalmaznak, a diszperzió túl sűrűvé, géllé válik, így hatásosan megelőzi a mikrokapszulák képződését. A határfelület szerves oldalán végbemenő kondenzáció nagyobb diszpergált szervesfázis-terhelést tesz lehetővé, mert a vizes fázisban nem képződik gél.

Az alábbi példákban, amelyekben a szervesfázis-pszitididet tartalmaz, a nagyobb szervesfázis-terhelés töményebb pszitid készítmény eredményez. Ez lényeges költségmegtakarítást tesz lehetővé a gyártásban, csomagolásban és szállításban.

A találmány szerinti eljárást és terméket az alábbi példákkal szemléltetjük, ezek azonban a találmány optalmi körét nem korlátozzák.

#### 1. példa

2,0 tömeg% Gelvaton 40–20-at és 0,3 tömeg% Tergitol 15–S–7-et tartalmazó vizes oldatot állítunk elő, az oldat össztömege 300 g. A Gelvaton 40–20 jelű termék egy polivinilalkohol védőkolloid (hidrolízis fok 73–77%), átlagos molekulatömege körülbelül 3000, gyártja a Monsanto Company, Indian Orchard, Massachusetts, USA. A Tergitol 15–S–7 egy egyenes szénláncú alkohol polietilén-glikol-éteréből álló, nem-ionos felületaktív szer, gyártja a Union Carbide Chemicals and Plastics Company, New York, New York, USA.

Külön edényben 100 g S-etil-diizobutil-tiokarbamatot („butilát” néven ismert herbicid) és 50 g Beckamine 21–625-öt homogén oldattá keverünk. A Beckamine 21–625 70–75% részlegesen butilezett karbamid-formaldehid előpolimert tartalmazó n-butanolos oldat, amelynek a butilezési foka 80–90%, gyártja a Reichhold Chemicals, Inc., White Plains, New York, USA.

A tiokarbamat/előpolimer (szerves) oldatot hozzáadjuk a vizes oldathoz és egy nagy nyíróerejű keverővel emulziót készítünk, a diszpergált fázist a szerves oldat képezi, a cseppecskék átmérője 5–40 mikron. Enyhe keverést fenntartva az emulzió pH-értékét tömény sósavval 2,0 értékre állítjuk és a hőmérsékletet három órán át 50 °C-on tartjuk. Ezután a keletkező szuszpenziót hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni és pH-ját tömény vizes nátrium-hidroxid-oldattal 7,0-ra emeljük.

A szuszpenzió laboratóriumi mikroszkópos és elektromikroszkópos megfigyelés szerint diszkrét, durván szférikus, teljesen zárt, sima külső felületű kapszulákat mutat. A kapszulák átmérője körülbelül 5–40 mikron, és bár egy részük érinti egymást, nem fuzionálnak.

#### 2. példa

162,2 g 2-metoxi-9-(p-izopropil-fenil)-2,6-dimetil-nonánból (ismert rovarérést gátló anyag, amelyet az US 4.002.769 számú szabadalmi leírásban ismertettek) és 48,0 g Resimene X–918-ból. Ez utóbbi 70 tömeg% részlegesen butilezett karbamid-formaldehid előpolimert tartalmazó n-butanolos oldat, ahol a butilezési fok körülbelül 80–90%, gyártja a Monsanto Plastics and Resins Company, Newport Beach, California, USA.

Ezt az oldatot 168,1 g vízből és 1,87 g Gelvaton 40–20-ból álló vizes oldathoz adjuk és az 1. példában leírt módon emulziót készítünk, ahol a cseppecskék átmérője 1–40 mikron. Ehhez az emulzióhoz hozzáadunk 20 g vizet, amely 1,87–1,87 g Lomar NCO és Darvan #2 diszpergálószeret tartalmaz. Az előbbi a Diamond Shamrock Chemical Company, Nopco Division, Morristown, New Jersey, USA terméke, amely egy kondenzált mononafalinszulfonsav nátriumsója. Az utóbbit az R. T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, Connecticut, USA gyártja és polimerizált, szubsztituált benzoalkilszulfonsavak nátriumsóiból áll. Az emulzió pH-ját 5%-os sósav hozzáadásával 2,0-ra állítjuk és a hőmérsékletet a keverés folytatása közben 50 °C-ra növeljük és 3 órán át ezen az értéken tartjuk. Ezután a keletkező diszperziót szobahőmérsékletre hűtjük és pH-ját tömény bázikus oldattal 9,0-ra emeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

#### 3. példa

A példában alkalmazott szerves oldat 139,9 g O-etil-S-fenil-etil-foszfono-ditioátból (a kereskedelemben „fonofosz” néven kapható inszekticid) és 39,9 Resimene X–918-ból áll. Ezt az oldatot 200 g vízből és 2,35 g Gelvaton 40–20-ból álló vizes oldatban emulgeáljuk, a cseppecskeméret 1–40 mikron, és 35 g, 2,35–2,35 g Lomar NCO és Darvan #2 diszpergálószeret tartalmazó vizet, valamint 2,4 g p-toluolszulfonsavat adunk hozzá. A hőmérsékletet 60 °C-ra növeljük és a keverést három órán át folytatjuk. Ezután a diszperziót hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni és pH-ját bázikus oldattal 9,0 értékre növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példában azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

#### 4. példa

A példában alkalmazott szerves oldat 156 g HI–SOL 4–3-ból (oldószer) és 43,5 g Beckamine 21–625-ből áll. Az előbbi egy nehéz, aromás benzol, amelynek a forráspontja 238–286 °C, az Ashland Chemical Company, Industrial Chemicals and Solvents Division, Columbus, Ohio, USA terméke. Ezt az oldatot 194,6 g vízből, 3,9 g Gelvaton 40–20-ból és 7,8 g Darvan #2-ből álló vizes oldatban emulgeáljuk, ahol a cseppecske méret 1–40 mikron. A pH-t 5 tömeg%-os sósavoldattal 2,0-ra állítjuk és a hőmérsékletet 50 °C-ra növeljük, és a keverést három órán át folytatjuk. Ezután a diszperziót hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni és pH-ját bázikus oldattal 9,0 értékre növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

#### 5. példa

251,6 g vízből, 5 g Gelvaton 40–20-ból és 2,5 g Tamol SN-ből álló vizes oldatot 50 °C-ra melegítünk. A Tamol SN egy diszpergálószer, amely egy kondenzált naftalinszulfonsav nátriumsója, gyártja a Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, USA. Ehhez a fellemelegített oldathoz hozzáadunk egy 173,4 g S-etil-diizobutil-tiokarbamátból (butilát), 7,5 g N,N-diallil-diklór-acetamidból és 22,5 g Resimene X–918-ből álló szerves oldatot. A tiokarbamát/acetamid kombináció egy ismert herbicid/antidotum kombináció, lásd US 4.021.224 számú szabadalmi leírás. Nagysebességű keverővel a fenti példákban ismertetett módon emulziót készítünk, az emulzió cseppecskemérete 1–40 mikron. A magas hőmérsékletet fenntartjuk és a pH-t 5 tömeg%-os sósavoldattal 2,0-ra csökkentjük. Az elegyet további három órán át keverjük, majd a diszperziót szobahőmérsékletre hűtjük és pH-ját bázikus oldattal 9,0-ra növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példában azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

#### 6. példa

Ez a példa a találmány egy további jellemzőjét szemlélteti, azt, amikor egy szerves oldószert (petróleum) adunk a szerves fázishoz, az oldószer így a kapszulázott folyadék része lesz.

Vizes oldatot állítunk elő 177,12 g vízből, 2 g Gelvaton 40–20-ból és 2 g Darvan #2-ből. A szerves oldatot 132,74 g S-etil-hexahidro-1H-azepin-1-karbotioáttal (a kereskedelemben „molinát” néven kapható herbicid), 44,25 g petróleumból és 35,48 g Beetle 1050–10-ből. Ez utóbbi 60 tömeg% részlegesen butilezett karbamid-formaldehid előpolimert tartalmazó n-butanolos oldat, ahol a butilezési fok körülbelül 70–90%, gyártja az American Cyanamid Company, Resins Department, Wayne, New Jersey, USA.

A szerves oldatot nagy nyíróerejű keverővel 18 mikron átlagos átmérőjű cseppecskékké emulgeáljuk a vizes oldatban, lassan hozzáadunk 19,68 g, 2 g DAXAD LAA-t tartalmazó vizet és az emulzió pH-ját 1,7 értékre csökkentjük. A DAXAD LAA egy savas formájú diszpergálószer, amely egy polimerizált alkil-naftalinszulfonsav, gyártja a W. R. Grace and Company, Organic Chemicals Division, Lexington, Massachusetts, USA.

Ezután az emulzió pH-ját 50 °C-ra növeljük és három órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk folytonos keverés közben. A képződött diszperziót szobahőmérsékletre hűtjük és pH-ját bázikus oldattal 7,5 értékre növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

#### 7. példa

Ez a példa a találmány két további jellemzőjét szemlélteti, azt, amikor a 6. példában leírt módon petróleum-

mot adagolunk és az előpolimerhez egy falmódosító komponenst (ricinusolaj) adunk.

Vizes oldatot állítunk elő 181,6 g vízből, 2 g Gelvaton 4020-ból és 2 g Darvan #2-ből. A szerves oldatot 132,7 g S-etil-1H-azepin-1-karbotioáttól, 44,25 g petróleumból, 22,97 g Beetle 1050–10-ből és 6,9 g ricinusolajból állítjuk elő. 18 mikron cseppecskeátmérőjű emulziót készítünk, 20,2 g, 2 g DAXAD LAA-t tartalmazó vizet adunk hozzá és pH-értékét 1,7-re csökkentjük. Ezután az emulzió hőmérsékletét 50 °C-ra emeljük, és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk. A keletkező diszperziót szobahőmérsékletre hűtjük és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

#### 8. példa

154 g butilátból, 7 g N,N-diallil-diklór-acetamidból és 47,6 g Resimene X–918-ből álló szerves oldatot állítunk elő (az alkotórészek azonosak a 6. példában szereplőkkel). Ezt az oldatot 197,8 g 4,0 tömeg% Darvan #2-t tartalmazó vizes oldatban 1–40 mikron cseppecskeméretre emulgeáljuk. A diszperzió pH-ját 5 tömeg%-os sósavoldattal 2,0-ra állítjuk és hőmérsékletét 50 °C-ra emeljük, és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk. Ezután a diszperziót hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

Az alábbi példák acetoklór [alfa-klór-2'-metil-6'-etil-N-(etoxi-metil)-acetanilid] anilid herbicidet tartalmazó, mikrokapszulázott termék előállítását szemléltetik.

#### 9. példa

Szerves oldatot állítunk elő 189,4 g acetoklóról (95,9%-os tisztaság), 1,3 g Mercaptate Q–43 észterből és 12,7 g Beetle 80 gyantából. A Mercaptate Q–43 észter pentaeritrit-tetrakis(merkaptó-propionát), forgalomba hozza a Cincinnati Milacron Chemicals. A Beetle 80 gyanta nagy fokban (körülbelül 95%) butilezett folyékony karbamid-formaldehid-gyanta, forgalomba hozza az American Cyanamid Company, Resins Department, Fort Wayne, New Jersey, USA.

A szerves oldatot folytonos keverés közben 5,7 g nátrium-ligninszulfonából (DAXAD 23, gyártja a W. R. Grace & Co.), 0,9 g nátrium-dialkil-naftalinszulfonából (Petro BAF, gyártja a Petrochemicals Company, Inc., Fort Worth, Texas, USA) és 185,1 g vízből álló vizes oldatban emulgeáljuk. A keletkező emulzió pH-ját 1,5 g tömény kénsavval 2,0-ra csökkentjük. Ezután az emulzió hőmérsékletét 50 °C-ra növeljük, és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk. A keletkező diszperziót 25 °C-ra hűtjük, és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

*10. példa*

25,1 g Beetle 1050 gyantából és 198,4 g acetoklór-ból (tisztaság 95,9%) álló szerves oldatot állítunk elő. 5,4 g DAXAD 23-ból, 0,9 g Petro BAF-ból és 173,2 g vízből álló vizes oldatban emulgeáljuk.

A keletkező emulzió pH-ját 1,4 g tömény kénsavval 2,0-ra csökkentjük. Az emulzió hőmérsékletét 50 °C-ra növeljük, és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk.

A diszperziót 25 °C-ra hűtjük, és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

*11. példa*

13,4 g Beetle 80 gyantából, 1,4 g Mercaptate Q 43-ból, 27,9 g N,N-diallil-diklór-acetamidból (tisztaság 95%) és 171,6 g acetoklór-ból (tisztaság 92,6%) szerves oldatot állítunk elő. Ezt 1,84 g REAX 100 M-ből (nátrium-ligninszulfonát, gyártja a Westvaco Company, Charleston Heights, South Carolina, USA), 0,9 g Petro BAF-ból és 180 g vízből álló vizes oldatban emulgeáljuk.

A keletkező emulzió pH-ját 0,5 g tömény kénsavval 2,0-ra csökkentjük. Az emulzió hőmérsékletét 50 °C-ra növeljük, és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk.

A diszperziót 25 °C-ra hűtjük, és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

*12. példa*

250 g Beetle 1050–10 gyantából, 27,9 g N,N-diallil-diklór-acetamidból (tisztaság 95%) és 171,6 g acetoklór-ból (tisztaság 92,6%) szerves oldatot állítunk elő. Ezt 1,84 g REAX 100 M-ből, 0,9 g Petro BAF-ból és 180,96 g vízből álló vizes oldatban emulgeáljuk.

A keletkező emulzió pH-ját 0,5 g tömény kénsavval 2,0-ra csökkentjük. Az emulzió hőmérsékletét 50 °C-ra növeljük és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk. A keletkező diszperziót hagyjuk 25 °C-ra hűlni, és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

*13. példa*

Ez a példa mikrokapszulák melamin-formaldehid előpolimerrel történő előállítását szemlélteti.

12,7 g butilezett melamin-formaldehid-gyanta előpolimerből (Cymel 156, gyártja az American Cyanamid), 184,4 g acetoklór-ból (tisztaság 95,9%) és 1,3 g pentaeritrit-tetramerkapto-propionátból (Evans Chemetics Corp., New York, New York, USA) álló szerves oldatot készítünk. Ezt 5,7 g nátrium-ligninszulfonátból (DAXAD 23), 0,9 g Petro BAF-ból és 185,1 g vízből álló vizes oldatban emulgeáljuk.

Az emulzió pH-ját 1,4 g tömény kénsavval 2,0-ra csökkentjük. Az emulzió hőmérsékletét 50 °C-ra növeljük, és folytonos keverés közben három órán át ezen az értéken tartjuk. A keletkező diszperziót hagyjuk 25 °C-ra hűlni és pH-ját bázikus oldattal 7,5-re növeljük.

A diszperzió mikroszkopikus vizsgálata az 1. példával azonos módon, teljesen kialakult, diszkrét kapszulákat mutat.

*Biológiai vizsgálatok**Melegházi vizsgálatok*

A 9. és 10. példa szerinti készítmények kukoricára gyakorolt károsító hatását vizsgáltuk melegházban, kikelet előtti felületkezeléssel. Összehasonlításként acetoklór önmagában és acetoklór N,N-diallil-diklór-acetamid antidotummal együtt tartalmazó készítmény szolgált. A 9. és 10. példa szerinti készítmények nem tartalmaztak antidotumot. Az összehasonlító készítmények összetétele:

A) literenként 0,76 kg acetoklór tartalmazó, Aromatic 100 oldószerrel készített emulgeálható koncentrátum (Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA),

B) acetoklór és N,N-diallil-diklór-acetamidot 6:1 tömegarányban tartalmazó, technikai tisztaságú anyag.

A Garst 8711 és Pioneer 3475 kukoricafajtákat vizsgáltuk. A kukoricamagokat tepsikben levő 63–18–9 tömeg% homok-üledékes agyag-agyag talajba vetettük sorokban. Vetés előtt a tepsikben levő talajokat bepermetztük a vizsgálandó készítményekkel, amelyeket vízzel megfelelően elhígítottunk (A) készítmény és 9. és 10. példa szerinti készítmények) vagy víz-aceton elegyben feloldottunk (B) készítmény), hogy hektáronként 1 és 2 kg acetoklór juttathassunk ki. A tepsik tartalmát 8 és 16 nappal a kezelés után értékeltük ki. A kiértékelést vizuálisan végeztük 0-tól 100-ig terjedő skála alapján, ahol 0 azt jelenti, hogy nem volt megfigyelhető változás a kezeltlen tepsizettség képest, 100 teljes pusztulást jelent. Az eredményeket az alábbi 1. táblázatban foglaljuk össze.

1. táblázat  
Melegházi kísérletek acetoklórt tartalmazó készítményekkel

				Kukorica %-os károsodása			
				8 nappal		16 nappal	
				a kezelés után			
Készítmény	Típus	Antidotum	Felvitt mennyiség (kg/ha)	Garst 8711	Pioneer 3475	Garst 8711	Pioneer 3475
A)	Emulgeálható koncentrátum	–	1	40	60	15	30
B)	Technikai anyag	+	1	3	0	3	3
9. példa	Mikrokapszula	–	1	6	11	5	5
10. példa	Mikrokapszula	–	1	10	5	10	13
A)	Emulgeálható koncentrátum	–	2	60	85	30	35
B)	Technikai anyag	+	2	1	0	4	1
9. példa	Mikrokapszula	–	2	25	35	20	25
10. példa	Mikrokapszula	–	2	10	8	10	15

A találmány szerinti mikrokapszulázott készítmény hatékonysága, azaz a kukoricára gyakorolt fitotoxicitás csökkentésének a képessége, antidotum nélkül bizonyos esetekben, különösen a 8 nap utáni kiértékelésnél, megközelítette a nem kapszulázott, antidotumot tartalmazó acetoklór készítményét (B) készítmény).

*Szabadföldi kísérlet*

Visalia, California közelében levő területen megvizsgáltuk a 9. és 10. példa szerinti készítmények hatását a csak acetoklórt tartalmazó emulgeálható kon-

centrátumhoz (A) készítmény) viszonyítva. A talaj 60–26–14 tömeg% homok-üledékes agyag-agyag talaj volt. A megjelent és vizsgált gyomnövény a köles (*Panicum miliaceum*) (WPM) és a Rox-orange fajtájú cirok (*Sorghum vulgare* v. Rox orange) (ROS), a kukoricafajta a Pioneer 3475 volt. A készítményeket kikelés előtt vittük fel a talajfelületre a megadott mennyiségekben. A kiértékelést 7 és 15 nappal a kezelés után végeztük ugyanannak a skálának az alapján. Az eredményeket az alábbi 2. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat  
Szabadföldi kísérletek acetoklórt tartalmazó készítményekkel

			Kukorica %-os károsodása		% -os gyomirtás	
			7	15	15	
			nappal a kezelés után			
Készítmény	Felvitt mennyiség (kg/ha)	Antidotum			WPM	ROS
A) (emulg. koncentr.)	1,12	–	37	43	100	100
	2,24	–	52	53	100	100
	4,48	–	70	77	100	100
9. példa (mikrokapszula)	1,12	–	22	21	100	99
	2,24	–	37	47	100	100
	4,48	–	48	65	100	100
10. példa (mikrokapszula)	1,12	–	18	13	98	97
	2,24	–	29	36	100	100
	4,48	–	38	41	100	99

A kísérletek eredményei azt szemléltetik, hogy a találmány szerinti készítmények kevésbé károsítják a

kukoricát, mint az acetoklórt tartalmazó emulgeálható koncentrátum, míg a gyomirtó hatás változatlan.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás folyékony anyag pórusos burokból való mikrokapszulázására az anyagnak a burkon keresztül történő lassú felszabadítása céljából, oly módon, hogy

a) egy, a folyékony anyagot és egy abban feloldott, éterezett aminogyanta előpolimert tartalmazó szerves oldatot állítunk elő, ahol az előpolimer metilolcsoportjainak 50–98%-a 4–10 szénatomos alkohollal éterezett,

(b) a szerves oldatból emulziót állítunk elő olyan folytonos fázisú vizes oldatban, amely vízből és egy felületaktív anyagból áll, ahol az emulzió a folytonos vizes oldatban diszpergált szerves oldat diszkrét cseppecskéiből áll, így a szerves oldat diszkrét cseppecskéi és a körülöttük levő folytonos fázisú vizes oldat között határfelület jön létre, és

(c) a határfelülettel szomszédos diszkrét cseppecskék szerves fázisában levő aminogyanta előpolimer in situ önkondenzálódását és keményedését játszadjuk le oly módon, hogy egyidejűleg az emulziót 20 °C és 100 °C közötti hőmérsékletre melegítjük, az emulzióhoz savanyítószer adunk, és az emulzió pH-értékét 0 és 4 között tartjuk annyi ideig, ami lehetővé teszi a gyanta előpolimerek in situ kondenzálódásának a befejeződését, hogy a szerves oldat folyékony cseppecskéi olyan kapszuláká alakuljanak, amelyek szilárd, a folyékony anyagot magába záró, permeábilis polimer burokból állnak,

azzal jellemezve, hogy a folyékony anyag a herbicid hatású  $\alpha$ -klór-2'-metil-6'-etil-N-(etoxi-metil)-acetanilidből (acetoklór) áll.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mikrokapszulázáshoz egy, az acetoklórral együtt alkalmazandó herbicid antidotumot is használunk.

5 3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy antidotumként egy diklór-acetamid antidotumot, egy dioxolán antidotumot vagy 1,8-naftálsavanhidridet alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aminogyanta előpolimerként egy 10 karbamid-formaldehid, melamin-formaldehid, benzoguanamin-formaldehid vagy glikoluril-formaldehid előpolimert alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aminogyanta előpolimerként egy karbamid-formaldehid előpolimert alkalmazunk.

6. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aminogyanta előpolimerként egy melamin-formaldehid előpolimert alkalmazunk.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan előpolimert alkalmazunk, amely metilolcsoportjainak 70–90%-a éterezett.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az előpolimer metilolcsoportjainak az éterezésére használt alkoholként n-butanolt vagy izobutanolt alkalmazunk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szerves oldat egy falmódosító szert tartalmaz, amely a fal jellegét módosítja azáltal, hogy változtatja annak az acetoklórral szembeni 30 permeabilitását.

