



(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**213 841 B**

(21) A bejelentés ügyszám: P 94 00359

(22) A bejelentés napja: 1994. 02. 08.

(30) Elsőbbségi adatok:

08/014 972 1993. 02. 09. US

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

**A 01 N 25/28**

(40) A közzététel napja: 1995. 07. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1997. 11. 28.

(72) Feltaláló:

dr. Hässlin, Hans Walter, Grenzach-Wyhlen (DE)

(73) Szabadalmaz:

Ciba-Geigy AG., Bazel (CH)

(74) Képvisező:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi  
Iroda, Budapest

(54) **Peszticidtartalmú mikrokapszulákat tartalmazó készítmény és eljárás  
mikrokapszulák előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya vízzel nem elegyedő peszticidet tartalmazó, polikarbamid falú mikrokapszulák vizes szuszpenziójának előállítási eljárása oly módon, hogy egy poliizocianátot vízzel nem elegyedő peszticidben feloldva vízben diszpergálnak, majd ezt a diszperziót egy poliaminnal reagáltatják. Az eljárás során a poliizocianát feloldását a vízben rosszul oldódó peszticidben, valamint a diszperzió és a poliamin között ezt követően végbeme-

nő reakciót legalább egy olyan vízdoldható vagy vízben diszpergálható nemionos felületaktív blokk-kopolimer jelenlétében hajtják végre, amely A-B-A, A-B vagy -(A-B)<sub>n</sub>- általános képlettel jellemezhető, ahol n jelentése 1-5, A jelentése legalább egy hidrofil blokk, és B jelentése legalább egy hidrofób blokk.

A találmány tárgya eljárás vízzel nem elegyedő peszticidet tartalmazó, polikarbamid falú mikrokapszulák előállítására, amelynek során a vízzel nem elegyedő peszticiddel készített poliizocianát-oldatnak vizes diszperziója egy poliamin oldatával határfelületi reakcióba lép.

Természetesen ismertek olyan, diszperzióban lejátszódó határfelületi reakciók mikrokapszulák előállítására, ahol a kapszula falának kialakításához szükséges komponensek egyike a diszperz fázisban, másik a folytonos fázisban van feloldva.

Egy peszticid vegyületet tartalmazó, polikarbamid falú mikrokapszulák előállítására szolgáló eljárást ismertet például a 4,938,797 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. Az eljárást az jellemzi, hogy poliizocianát-oldatot vízben gyengén oldódó peszticid vegyületben diszpergálnak, majd az így kapott vizes diszperziót – olyan keverék jelenlétében, amely legalább egy anionos diszpergálószerből és egy nemionos védőkolloidból és/vagy egy nemionos felületaktív anyagból áll – egy poliamin vizes oldatával reagáltatják.

Hasonló kapszulázási eljárást ismertet a 4,563,212 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalom leírása, ahol egy szulfonált naftalin-formaldehid kondenzátumokat tartalmazó emulgeálószeret használnak.

Az e területen végrehajtott széles körű fejlesztés ellenére még mindig fennáll az igény egy ökológiai és gazdasági szempontból elfogadhatóbb mikrokapszula-gyártási eljárás kidolgozására.

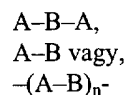
A találmány egyik célja olyan eljárás, amely a sok esetben nehezen lebontható anionos diszpergálószer használatának elkerülése révén ökológiailag jobban elfogadható. A találmány további célja egy egyszerűbb eljárás, amellyel a hatóanyagoknak ugyanolyan koncentrációja érhető el, mint a szakma állásában ismert eljárásokkal, és azokkal azonos vagy valamivel még jobb hatékonysággal hajtható végre. A találmány szerinti eljárás kevesebb adalékanyagot alkalmaz, ezért gazdasági szempontból kedvezőbb.

Felületaktív anyagként blokk-kopolimerek alkalmazása azért is előnyös, mert kémiai szerkezetük világos, és biológiai lebomlásuk könnyen követhető.

Tehát a találmány tárgya eljárás vízzel nem elegyedő peszticidet tartalmazó, polikarbamid falú mikrokapszulák vizes szuszpenziójának előállítására, amely abból áll, hogy a megfelelő poliizocianátot a vízzel nem elegyedő peszticidben feloldva vízben diszpergáljuk, majd ezt a diszperziót egy poliaminnal reagáltatjuk. A poliizocianátot a vízzel nem elegyedő peszticiddel képzett oldatának vízben való diszpergálását, valamint a diszperzió és a poliamin között ezt követően végbemenő reakciót legalább egy olyan vízdoldható vagy vízben diszpergálható nemionos felületaktív blokk-kopolimer jelenlétében hajtjuk végre, amely legalább egy hidrofób blokkot és legalább egy hidrophil blokkot tartalmaz.

Meglepő, hogy a fenti folyamat sikeresen végbemegy annak ellenére, hogy anionos diszpergálószer egyáltalán nincs jelen. Kielégítő mértékű mikrokapszuláció eléréséhez mindeddig alapvetően fontosnak tartották egy anionos diszpergálószer jelenlétét.

A találmány szerinti eljárás céljára megfelelő felületaktív anyagok olyan nemionos, vízdoldható polimerek, melyeknek átlagos molekulatömege 1000 és 250 000, előnyösen 5000 és 25 000 dalton közé esik. Ezek a felületaktív anyagok blokk-szerkezetűek, és az



általános képlettel írhatók le, ahol

- 10 n jelentése 1 és 5 közötti egész szám,  
A jelentése legalább egy hidrophil blokk, és  
B jelentése legalább egy hidrofób blokk.

Az (A) hidrophil blokk jelentése poli(etilén-glikol) (POE), poli(vinil-pirrolidon) (PVP), poli(vinil-alkohol) (PVA), poli-(hidroxi-etil-cellulóz) (PHEC), poli(vinil-metil-éter) (PVME), hidroxi-propil-cellulóz (HPC), poli(hidroxi-metil-metakrilát) (PHEMA), poli(etilén-imin) (PEI) vagy etil-hidroxi-etil-cellulóz (EHEC).

A (B) hidrofób blokk jelentése poli(oxi-propilén) (POP), poli(vinil-acetát) (PVAc), polisztirol (PS), poli(oxi-butilén) (POB), poliizopren (PIP), polibutadién (PBD), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(alkil-vinil-pirrolidon), poli(dimetil-sziloxán) (PDMS), poli(alkil-akrilát) (PAA), poli(alkil-metakrilát) (PAM), etil-cellulóz vagy

25 poli(alkil-éter)-alkohol.  
PAM például a poli(metil-metakrilát) (PMMA).

A fenti poli(alkil-vinil-pirrolidon), PAA, PAM és poli(alkil-éter)-alkohol hidrofób blokkokban az „alkil-” kifejezés 1–16 szénatomos, előnyösen 1–8 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent, mint például metil- vagy etil-csoport, vagy a propil-, butil-, pentil-, hexil-, heptil- és oktilcsoport izomerjei.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható nemionos felületaktív anyagok lehetnek folyékony, paszta-szerű vagy szilárd formájúak.

Előnyösen alkalmazhatók az alábbi blokk-kopolimerek (ahol g jelentése: ojtott):

35 PVP-PVAc, beszerezhető LUVISKOL néven (BASF); PVP-VA típusok, beszerezhető a GAF-tól,  
40 POE-POP-POE, beszerezhető PLURONIC néven (BASF) vagy SYNPERONIC néven (ICI),  
(POE-POP) <sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(POE-POP)<sub>2</sub>, beszerezhető TETRONIC néven (BASF),

45 POE-PDMS-POE, beszerezhető Goldschmidt-tól (Essen),

PMMA-g-POE, beszerezhető ATLOX néven (ICI),  
PVS-PS, beszerezhető ANTARA 430 néven (GAF).

Különösen előnyösen alkalmazható nemionos felületaktív anyagok a kereskedelmi forgalomban  
50 SYNPERONIC márkanéven beszerezhető etilén-oxid/propilén-oxid blokk-kopolimerek, például a SYNPERONIC PE F 108, melynek molekulatömege körülbelül 14 000, viszkozitása pedig (Brookfield viszkoziméterrel 6/perc fordulatszámon, 2. számú tüvel 77 °C-on mérve) 8000 cP.

Poliizocianátokon a leírásban olyan vegyületeket értünk, melyek molekulájukban két vagy több izocianátcsoportot tartalmaznak. Előnyösen alkalmazhatók a di- és triizocianátok, melyeknek izocianátcsoportja egy alifás vagy aromás molekuláriszhez kapcsolódhat. Alkal-

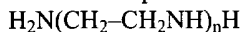
mas alifás diizocianátok például a tetra-metilén-diizocianát, a pentametilén-diizocianát és a hexametilén-diizocianát. Alkalmas aromás izocianátok például a toluilén-diizocianát (TDI: 2,4- és 2,6-izomerek keveréke), difenil-metán-4,4'-diizocianát (MDI: DESMODUR<sup>RVL</sup>, Bayer), polimetilén-polifenil-izocianát (MONDUR<sup>MR</sup>, Mobay Chemical Company); PAPI<sup>R</sup>, PAPI<sup>R</sup> 135 (Upjohn Co.), 2,4,4'-difenil-éter-triizocianát, 3,3'-dimetil-4,4'-difenil-diizocianát, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenil-diizocianát, 1,5-naftilén-diizocianát és 4,4''-trifenil-metán-triizocianát. További alkalmas diizocianát az izoforon-diizocianát. Ugyancsak alkalmazhatók a diizocianátoknak többértékű alkoholokkal képzett adduktjai, mint például etilenglikol, glicerin vagy trimetilol-propán, melyeket úgy kapunk, hogy egy mólnyi többértékű alkoholhoz az alkohol hidroxilcsoportjainak megfelelő mólszámú diizocianátot adunk. Ily módon a diizocianátnak néhány molekulája az uretáncsoportokon keresztül a többértékű alkoholhoz kapcsolódva nagy molekulatömegű poliizocianátokat képez. E termékcsoportnak egy különösen előnyös tagja, a DESMODUR<sup>R</sup> L) úgy állítható elő, hogy 3 mol toluilén-diizocianátot 1 mol 2-etil-glicerin(1,1-bisz-metilol-propán)-nal reagáltatunk. További alkalmas termékeket kapunk hexametilén-diizocianát vagy izoforon-diizocianát és etilenglikol vagy glicerin között végbemenő addóciós reakció útján. Előnyösen alkalmazható poliizocianátok a difenil-metán-4,4'-diizocianát és a polimetilén-polifenol-izocianát.

A fenti di- és triizocianátok használhatók egyenként vagy két vagy több ilyen vegyület keverékeként.

A találmány szerinti eljárás céljára alkalmas poliaminok általános értelemben az olyan vegyületek, melyek molekulájukban két vagy több aminocsoportot tartalmaznak, amelyek alifás vagy aromás molekularészhez kötődnek. Ilyenek például a

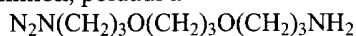
$H_2N(CH_2)_mNH_2$  vagy  $H_2N(CH_2)_nCHR(CH_2)_oNH_2$  általános képletű  $\alpha$ -diaminok, ahol m jelentése 2 és 6 közötti egész szám, n jelentése 0 és 5 közötti egész szám, o jelentése 1 és 5 közötti egész szám, és R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport. Ilyen diaminok például az etilén-diamin, propilén-1,3-diamin, tetrametilén-diamin, pentametilén-diamin, metil-pentametilén-diamin és hexametilén-diamin. Előnyösen alkalmazható a hexametilén-diamin.

További alkalmas alifás poliaminok a



általános képletű polietilén-iminek, ahol n jelentése 2 és 5 közötti egész szám. Ilyenek például a dietilén-triamin, trietilén-triamin, tetraetilén-pentamin, pentaetilén-hexamín.

További alkalmas alifás poliaminok a dioxa-alkán- $\alpha,\omega$ -diaminok, például a



képletű 4,9-dioxa-dodekán-1,12-diamin.

Alkalmas aromás poliaminok például az 1,3-fenilén-diamin, 2,4-toluilén-diamin, 4,4'-diamino-difenil-metán, 1,5-diamino-naftalin, 1,3,5-triamino-benzol, 2,4,6-triamino-toluol, 1,3,6-triamino-naftalin, 2,4,4'-triamino-difenil-éter, 3,4,5-triamino-1,2,4-triazol és az

1,4,5,8-tetraamino-antrakion. A vízben nem vagy gyengén oldódó poliaminok hidroklorid alakban használhatók.

Még további alkalmas poliaminok azok, amelyek az aminocsoportokon kívül szulfo- vagy karboxilcsoportokat is tartalmaznak. Ilyenek például az 1,4-fenilén-diamin-szulfonsav, 4,4'-diamino-difenil-2-szulfonsav és a diamino-monokarbonsavak, mint például az ornitin és a lizin.

A fenti poliaminok használhatók egyenként vagy két vagy több ilyen vegyület keverékeként.

A találmány szerinti eljárással formálható peszticidok

- vízben nem oldódnak, de vízzel szemben ellenálló,
- szobahőmérsékleten folyékonyak vagy olvadáspontjuk 60 °C, vagy egy vízzel nem elegyedő szerves oldószerben oldhatók,
- izocianátokkal szemben inerte, és a fenti poliizocianátokat oldják.

A peszticidok feloldására alkalmas, vízzel nem elegyedő oldószerek például az alifás és aromás szénhidrogének, mint hexán, ciklohexán, benzol, toluol, xilol, ásványolaj vagy kerozin. Alkalmas oldószerek továbbá a ciklohexanon valamint a halogénezett szénhidrogének, mint metilén-klorid, kloroform vagy o-diklór-benzol. Az e célra alkalmas növényolajok közé tartozik például napraforgó-, szója- és gyapotmagolaj. Ugyancsak alkalmasak a kereskedelmi forgalomban SOLVESSO<sup>R</sup> (Exxon) és SHELLSOL<sup>R</sup> (Shell Chemical) márkanéven kapható mono- és polialkilezett aromás keverékek.

A találmány szerinti eljárás a peszticidok széles körének – például herbicidek, a növények növekedését szabályozó szerek, inszekticidek, akaricidek, nematicidek, fungicidek és ektoparaziták elleni szerek – formálására alkalmazható. Kémiai szerkezetüket tekintve ezek a peszticidok a vegyületeknek igen sokféle csoportjába tartozhatnak. A találmány szerinti eljárással formálható vegyületek lehetnek például dinitro-anilin-, acil-alanin-, acil-karbamid-, triazol-származékok, karbamátok, foszforsav-észterek, piretroidok, benzilsavas észterek, policiklikus halogénezett szénhidrogének, formamidinek vagy a dihidro-1,3-tiazol-2-ilidén-anilin származékai. Az alábbiakban példákat sorolunk fel a fenti vegyületecsoportokba tartozó egyedi vegyületekre. Ahol ismert, ott a vegyületek triviális nevét is megadjuk (lásd Pesticide Manual, 9th edition, British Crop Protection Council).

*s-Triazin-származékok:* atrazin, terbutilazin, ametrin, aziprotrin, dezmetrin, dipropetrin, terbutrin, szekbumeton, terbumeton, ciromazin.

*Karbamid-származékok:* klórbromurom, klóroxuron, fluometuron, metobromuron, tiazafluron.

*Acil-karbamid-származékok:* teflubenzuron, hexaflumuron, diflubenzuron, flufenoxuron, lufenuron, klórfluazuron, novaluron.

*Halogénezett acetanilid-származékok:* dimetaklór, metolaklór, pretilaklór, 2-klór-N-(1-metil-2-metoxi-etil)-acet-2,6-xilidid, alaklór, butaklór, propaklór, dimeténamid.

*Difenil-éter-származékok:* bifenox, 4-(4-pentin-1-il-oxi)-difenil-éter, acifluorfen, oxifluorfen, fluoro-

glikofén-etil, fomezafen, cisz,transz(±)-2-etil-5-(4-fenoxi-fenoxi-metil)-1,3-dioxolán.

*Fenoxi-propionsav-származékok:* fluazifop-butil, haloxifop-metil, haloxifop-(2-etoxi-etil), fluorotopik, fenoxaprop-etil, kvizalofop-etil, propakvizafop, diklofop-metil.

*Dinitro-anilin-származékok:* butralin, etalfluarin, flukloralin, izopropalin, pendimetalin, profluralin, trifluarin.

*Acil-alanin-származékok:* furalaxil, metalaxil, benzoilprop-etil, flamprop-metil.

*Triazol-származékok:* difenokonazol, etakonazol, propikonazol, 1-[2-(2,4-diklór-fenil)-pent-1-il]1H-1,2,4-triazol, triadimefon, epoxikonazol, tebukonazol, bromukonazol, fenbukonazol, ciprokonazol.

*Karbamátok:* dioxakarb, furatiokarb, aldikarb, benomil, 2-(szék-butil)-fenil-metil-karbamát, etiofenkarb, fenoxikarb, izoprokarb, propoxur, karbetamid, butilát, diallát, EPTC, molinát, tiobenkarb, triallát, xernolát.

*Foszforsav-észterek:* piperfosz, anilofosz, butalmifosz, klórfenvinfosz, diklórfosz, diazinon, methidation, azinfosz-etil, azinfosz-metil, klórpiprifosz, klórtiofosz, krotoxifosz, cianofosz, demeton, dialifosz, dimetoát, diszulfonon, etrimfosz, famur, fluszulotion, fultion, fonofosz, formotion, heptenofosz, izofenfosz, isoxation, malation, mefosfolan, mevinfosz, naled, oxidemeton metil, oxideprofosz, paration, foxim, pirimifosz metil, profenofosz, propafosz, propetamfosz, protiofosz quinalfosz, szulprofosz, femefosz, terbufosz, triazofosz, trikloronát, fenaposz, iszazofosz, s-benzil-o,o,-diizopropil-foszfor-tioát, edinfosz, pirazofosz.

*Piretroidok:* alletrin, bioalletrin, bioeszmetrin, cihalotrin, cipermetrin, α-cipermetrin, o-cipermetrin, deltametrin, fenpropatrin, fenvalerát, s-fenvalerát, flucitrinát, fluvalinát, permetrin, piretrin, reszmetrin, tetrametrin, tralometrin, etofenprox, ciflutrin, cikloprotrin, teflutrin, flufenprox, silafluofen, bifentrin, fenflutrin, brómfenprox.

*Benzilsav-észterek:* brompropilát, klórbanzilát, klórpropilát.

*Policiklusos halogénezett szénhidrogének:* aldrin, endosulfán.

*Formamidin-származékok:* klórdimeform.

*Dihidro-1,3-tiazol-2-ilidin-anilin-származékok:* NN-(2,3-dihidro-3-metil-1,3-tiazol-2-ilidin)-2,4-xilidin.

*Egyéb:* metopren, kinopren, flupropimorf, tridemorf, bromoxinil, krimidin, bupirimát, setoxidim, klórfenprop-metil, karboxin, butiobát, amitraz, dikofol, oxidiazon, prokloráz, propargit, dikamba, kamfeklór, klórfenzon, diafen-tiuron, fepiklonil, fenpropimorf, fenpropidin, fludioxonil, pimetrozin, pirifenox, piriproxifen, fenazakvin, tebufenpirad, piridaben, fenproximát, pirimidifen, triazamát, fipronil, tebufenocid 4-bróm-2-(4-klór-fenil)-1-(etoxi-metil)-5-(trifluor-metil)-pirrol-3-karbonitril.

A találmány szerinti eljárással előállított mikrokapszulák a fenti peszticidek tartalmazhatják egyenként vagy két vagy több peszticid kombinációjaként.

A találmány szerinti eljárásban a mikrokapszulák gyártására szolgáló reakcióelegyhez előnyösen egy vagy több nemionos védőkolloidot adunk.

Nemionos védőkolloidként előnyösen 4–60 mPas viszkozitású poli(vinil-alkohol)-okat használunk (a viszkozitást 4 t%-os vizes oldatban, 20 °C-on mérjük). Ezeket poli(vinil-acetát)-nak legalább 60 t%-os, de előnyösen 80–95 t%-os elszappanosításával állítjuk elő. Ilyen típusú alkalmas termékek a kereskedelemben MOWIOLR (Hoechst) márkaneven kaphatók.

A találmány szerinti eljárást előnyösen úgy hajtjuk végre, hogy a nemionos felületaktív anyagot és adott esetben egy nemionos védőkolloidot vízben feloldunk, majd ehhez az oldathoz a fent felsoroltak közül egy vagy több poliiiocianátot adunk a fenti peszticidek közül egyben vagy többen vagy ezen peszticidek közül egynek vagy többnek egy vízzel nem elegyedő szerves oldószerrel készített oldatában feloldva, és az így kapott keveréket homogén diszperzió kialakulásáig erőteljesen keverjük. A keverést folytatva a keverékhez egy vagy több fenti poliamint adunk, majd a keverést tovább folytatjuk addig, míg a poliamin és az izocianát közötti reakció teljes mértékben végbemegy. A poliaminokat előnyösen vizes oldat alakjában alkalmazzuk. Nagy nyíróhatású, például Ystral T 20 keverő alkalmazásával nagy keverési sebességet érhetünk el. A keverést általában 20 000/perc fordulatszámig terjedő sebességgel végezzük.

A találmány szerinti eljárást 10 és 75 °C közötti, előnyösen 20 és 45 °C közötti hőmérsékleten hajthatjuk végre.

A poliamin és poliiiocianát közötti reakció lejátszódásához általában 2 és 30 perc közötti időtartam szükséges. Az átalakulás mértékét és a reakció végét a vizes fázisban jelenlévő szabad amin titrálásával határozhatjuk meg.

A kapszula falának kialakításához szükséges komponensekből a kapszulálandó anyagokra számítva 2,5–30 t%-ot, előnyösen 5–20 t%-ot alkalmazunk.

A kapszulálandó anyag állhat egyetlen hatóanyagból, két vagy több hatóanyag keverékéből vagy egyetlen hatóanyagból két vagy több hatóanyag keverékének egy vízzel nem elegyedő szerves oldószerrel készített oldatából. A kapszula falának kialakítására szolgáló komponensekből felhasználható mennyiség minden esetben elsősorban a készített kapszulák falvastagságától és a kapszulák méreteitől függ.

A kapszulák méretét (a részecskék mediáns átmérőjét) és részecskeméreteloszlását CILAS 715 granulométerrel mérhetjük. A mediáns részecskeátmérő (MPD) előnyösen 1–30 μm, még előnyösebben 2–20 μm.

A kapszulák falának anyaga a kapszula teljes tömegének 2–30 t%-át, előnyösen 5–20 t%-át, még előnyösebben 5–15 t%-át képezheti.

A nemionos felületaktív anyag a reakcióelegyben a reakciókomponensek összes tömegére számítva 0,25–5 t%, előnyösen 0,5–3 t%, még előnyösebben 0,75–1,5 t%-os mennyiségben lehet jelen.

Ha a reakcióelegy egy nemionos védőkolloidot is tartalmaz, abból általában elegendő 0,1–2 t% a reakciókomponensek összes tömegére számítva.

A találmány szerinti eljárással előállítható a mikrokapszuláknak olyan vizes szuszpenziója, mely literenként 100–700 g, előnyösen 200–600 g mikrokapszulát tartalmaz.

A találmány szerinti eljárással előállítható vizes mikrokapszula-szuspenziók közvetlenül felhasználhatók azonban az ilyen suszpenziókat a szállításhoz és tároláshoz további adalékok – például felületaktív anyagok, sűrítő, habzás- és fagyásgátló szerek – hozzáadásával stabilizálhatjuk. Színező anyagokat, például színezékeket vagy pigmenteket is adhatunk a készítményhez a mikrokapszulák tömegére számítva legfeljebb 5%-os mennyiségben.

A közvetlenül kapott suszpenzióból azonban ki is nyerhetjük a mikrokapszulákat szűrővel vagy centrifugálással, és vagy megszáritjuk, például permetező szárítással, vagy ismét suszpenzióvá alakítjuk. A suszpenzióból elválasztott és megszáritott mikrokapszulák könnyen önthető port képeznek, és gyakorlatilag korlátlan élettartamúak.

A találmány szerinti eljárással készített kapszula-szuspenziók néhány évig tárolhatók.

A találmány további tárgya olyan, polikarbamid falú mikrokapszulák vizes suszpenzióját tartalmazó peszticid készítmény, mely a kapszulák belsejében egy vízzel nem elegyedő peszticidet tartalmaz, azzal jellemezve, hogy a suszpenzió legalább egy hidrofób blokkot és legalább egy hidrofíl blokkot tartalmazó vízoldható vagy vízben diszpergálható nemionos felületaktív blokk-kopolimer hatásos mennyiségével stabilizált, és a készítmény legfeljebb 5 t% mennyiségű színezőanyagot is tartalmaz.

A találmány szerinti eljárás alkalmazása a következő előnyökkel jár:

- nem szükséges hozzá szulfonált diszpergálószer;
- nagy hatóanyag-koncentráció érhető el;
- az eljárás egyszerűbb és gazdaságosabb, mert kevesebb komponenst alkalmaz;
- a készítmények hatásossága nem csökken.

Az alábbi példák a találmány további illusztrálására szolgálnak. Az emulgaláshoz nagy nyíróhatású Ystral T 20 keverőt alkalmazunk.

#### 1. Példa

Főzőpohárban 71,1 g vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 10 g Sovesso-t, 7,0 g epoxidált szójaolajat és 5,4 g difenil-metán-4'-diizocianátot (MDI) oldunk 48 g technikai diazinonban. Ezt az oldatot a vizes fázisban 1–2 percen át 5000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 2,2 g 1,6-hexametilén-diamint (HMDA) adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában. Ezután 3–4 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott kapszulaszuspenzió viszkozitása kicsi, körülbelül 50 mPa·s, a kapszulák mediáns részecskeátmérője (MPD) 15–25 µm, és a suszpenzió literenként 315 g hatóanyagot tartalmaz.

#### 2. Példa

Az 1. példát ismétljük meg 3,2 g Synperonic PE F 108 és 69,5 g víz alkalmazásával. A kapott kapszulaszuspenzió tulajdonságai hasonlóak, vagyis viszkozitása kicsi, a kapszulák MDP-je pedig 20 µm körüli.

#### 3. Példa

Főzőpohárban 61,6 g vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 6,4 g epoxidált

szójaolajat és 6,3 g MDI-t oldunk 80 g technikai diazinonban. Ezt a szerves fázist a vizes fázisban 1–2 percen át 12000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 2,6 g HMDA-t adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában. Ezután 1–2 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott kapszulaszuspenzió viszkozitása 200–400 mPa·s, a kapszulák MPD-je 3–4 µm, és a suszpenzió literenként 510 g hatóanyagot tartalmaz.

#### 4. Példa

A 4. példát ismétljük meg 3,2 g Synperonic PE F 108 és 60,6 g víz alkalmazásával. A kapott kapszulaszuspenzió viszkozitása valamivel nagyobb, (400–600 mPa·s), a kapszulák MDP-je pedig körülbelül 2 µm.

#### 5. Példa

Főzőpohárban 69,5 g vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 6,5 g MDI-t oldunk 83 g technikai iszazofoszbán. Ezt a szerves fázist a vizes fázisban 1–2 percen át 18 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 2,7 g HMDA-t adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában. Ezután körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott kapszulaszuspenzió viszkozitása 20–40 mPa·s, a kapszulák MPD-je 3 µm, és a suszpenzió literenként 520 g hatóanyagot tartalmaz.

#### 6. Példa

Az 5. példát ismétljük meg 10,3 g MDI és 3,4 g HMDA alkalmazásával. Az emulgeálást 19 000/perc fordulatszámmal végezzük. A kapott kapszula-szuspenzió viszkozitása 40–60 mPa·s, a kapszulák MDP-je pedig körülbelül 2,5 µm.

#### 7. Példa

Főzőpohárban 58,3 g vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at, 8,0 g 1,2-propilén-glikolt és 2,0 g Natrosol 250 HR-t oldunk. Egy másik főzőpohárban 5,7 g MDI-t oldunk 724 g technikai furatiokarban 50 °C-on. Ezt a szerves fázist a vizes fázisban 2 percen át 14000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 2,4 g HMDA-t adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában. Ezután 2–3 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott kapszulaszuspenzió viszkozitása 200–400 mPa·s, a kapszulák MPD-je 3,5–4,0 µm, és a suszpenzió literenként 475 g hatóanyagot tartalmaz.

#### 8. Példa

A 7. példát ismétljük meg 8,9 g MDI, 3,7 g HMDA és 65 g víz alkalmazásával. Az emulgeálást 12 000/perc fordulatszámmal végezzük. A kapott kapszulaszuspenzió viszkozitása 200–300 mPa·s, a kapszulák MDP-je körülbelül 4 µm.

#### 9. Példa

Főzőpohárban 69,5 g vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 6,9 g MDI-t oldunk 87,8 g technikai metolaklórban. Ezt a szerves fázist a vizes fázisban 1–2 percen át 15 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 2,9 g HMDA-t adunk

hozzá 60%-os vizes oldat alakjában. Ezután körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák viszkozitása 200–400 mPa·s, MPD-je 3–4 µm, és literenként 550 g hatóanyagot tartalmaz.

#### 10. Példa

73,9 g ionmentesített vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at, 0,3 g nátrium-hidroxidot és 0,1 g xantángumit oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,1 g MDI-t oldunk 21,9 g technikai propikonazolban és 62,1 g technikai fenpropidinben. A második keveréket a vizes oldatban 15 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 2,1 g HMDA-t adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában. Ezután körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák viszkozitása kicsi (300 mPa·s), MPD-je 2–3 µm.

#### 11. Példa

A 10. példát ismételjük meg oly módon, hogy a reakcióelegyhez még 8,0 g 1,2-propilénlikolt adunk, és a víz mennyiségét 8,0 g-mal csökkentjük. A kapott szuszpenzióban a kapszulák viszkozitása kicsi (400 mPa·s), MDP-je 2 µm.

#### 12. Példa

103,2 g ionmentesített vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at, 0,3 g nátrium-hidroxidot, 0,1 g xantángumit és 8,0 g 1,2-propilénlikolt oldunk. Egy másik főzőpohárban 1,8 g MDI-t oldunk 49,7 g technikai fenpropidinben. Ezt az oldatot a vizes oldatban 15 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,3 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és a keverést körülbelül 1 órán át folytatjuk. A kapott kapszulasuszpenzió viszkozitása kicsi (40 mPa·s), MPD-je 4–5 µm.

#### 13. Példa

73,9 g ionmentesített vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at, 0,3 g nátrium-hidroxidot, 0,1 g xantángumit és 8,0 g 1,2-propilénlikolt oldunk. Egy másik főzőpohárban 2,6 g MDI-t oldunk 49,7 g technikai propikonazolban. Ezt az oldatot a vizes oldatban 15000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,3 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és a keverést körülbelül 1 órán át folytatjuk. A kapott kapszulasuszpenzió viszkozitása kicsi (100 mPa·s), MPD-je 7–8 µm.

#### 14. Példa

107,5 g ionmentesített vízben 1,6 g Synperonic PE F 108-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 5–6 µm.

#### 15. Példa

107,5 g ionmentesített vízben 1,6 g Siliconoil VP 1632-öt (Goldschmidt Essen, NSZK) oldunk. Egy másik

főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 16 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 %-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 5–7 µm.

#### 16. Példa

107,5 g ionmentesített vízben 1,6 g Pluronic P 105-öt oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 3–4 µm.

#### 17. Példa

107,5 g ionmentesített vízben 1,6 g Pluronic F 38-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 5–7 µm.

#### 18. Példa

107,5 g ionmentesített vízben 1,6 g Pluronic P 103-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 6–8 µm. A kapszulák gyors agglomerációja figyelhető meg.

#### 19. Példa

107,5 g ionmentesített vízben 1,6 g PVP-VA 630-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 3–4 µm.

#### 20. Példa

104, 3 g ionmentesített vízben 4,8 g ANTARA 430-at oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 10–15 µm.

dat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je 10–15 µm.

#### 21. Példa

105,9 g ionmentesített vízben 3,2 g PVP-VA E 335-öt oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je körülbelül 2 µm.

#### 22. Példa

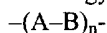
105,9 g ionmentesített vízben 3,2 g PVP-VA E 535-öt oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A kapott szuszpenzióban a kapszulák MPD-je körülbelül 2,2 µm.

#### 23. Példa

105,9 g ionmentesített vízben 3,2 g PVP-VA E 735-öt oldunk. Egy másik főzőpohárban 3,9 g MDI-t oldunk 49,3 g technikai (97,4 t%-os) iszazofoszban. Ezt a szerves fázist a vizes oldatban 12 000/perc fordulatszámmal keverve emulgeáljuk, majd 1,6 g 1,6-hexametilén-diamint adunk hozzá 60 t%-os vizes oldat alakjában, és körülbelül 1 órán át enyhe keverést alkalmazunk. A ka-

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás vízzel nem elegyedő peszticid tartalmazó, polikarbamid falú mikrokapszulák vizes szuszpenziójának előállítására oly módon, hogy egy poliiizocianátnak a vízzel nem elegyedő peszticiddel képzett oldatát vízben diszpergáljuk, majd ezt a diszperziót egy poliaminnal reagáltatjuk, *azzal jellemezve*, hogy a poliiizocianát és a vízzel nem elegyedő peszticid oldatának diszpergálását, valamint a diszperzió és a poliamin között ezt követően végbemenő reakciót legalább egy 0,25 és 5 t% közötti mennyiségű vízzeloldható vagy vízben diszpergálható, nemionos, 1000–250 000 dalton átlagos molekulatömegű felületaktív blokk-kopolimer jelenlétében hajtjuk végre, amelynek blokk szerkezete



általános képlettel írható le, ahol

$n$  1 és 5 közötti egész szám,

A legalább egy hidrofíli blokk, melynek jelentése poli(etilén-glikol)-(POE), poli(vinil-pirrolidon) (PVP), poli(vinil-alkohol) (PVA), poli(hidroxi-etil-cellulóz) (PHEC), poli(vinil-metil-éter) (PVME), hidroxi-propil-cellulóz (HPC), poli(hidroxi-metil-metakrilát)

(PHEMA), poli(etilén-imin) (PEI) vagy etil-hidroxi-etil-cellulóz (EHEC);

B legalább egy hidrofób blokk, melynek jelentése poli(oxi-propilén) (POP), poli(vinil-acetát) (PVAc), polisztirol (PS), poli(oxi-butilén) (POB), poliizoprén (PIP), polibutadién (PBD), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(alkil-vinil-pirrolidon), poli(dimetil-sziloxán) (PDMS), poli(alkil-akrilát) (PAA), poli(alkil-metakrilát) (PAM), etil-cellulóz vagy poli(alkil-éter)-alkohol;

10 mimellett a kapszulák falának kialakítására szolgáló komponenst a kapszulálandó anyag tömegére számítva 2,5 és 30 t% közötti mennyiségben alkalmazzuk, és a reakciót 10 és 75 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre.

15 2. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan nemionos felületaktív anyagot alkalmazunk, amelynek átlagos molekulatömege 5000 és 25 000 dalton közé esik.

20 3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy nemionos felületaktív anyagként olyan poli(alkil-vinil-pirrolidon), PAA, PAM vagy poli(alkil-éter)-alkohol blokkokat tartalmazó polimert alkalmazunk, amelyben az „alkil” kifejezés 1–16 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent.

25 4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy nemionos felületaktív anyagként folyékony, pasztaszerű vagy szilárd anyagot alkalmazunk.

30 5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy nemionos felületaktív anyagként PVP-PVAc, PVP-VA típusú, POE-POP-POE, (POE-POP)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(POP-POE)<sub>2</sub>, POE-PDMS-POE, PMMA-g-POE vagy PVP-PS blokk-kopolimert alkalmazunk.

35 6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kapszulálására peszticidként egy herbicidet, növényi növekedést szabályozó szert, inszekticidet, akaricidet, nematicidet, fungicidet, növényvédő szert vagy ektoparaziták elleni szert alkalmazunk.

40 7. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy poliiizocianátként tetrametilén-diizocianátot, pentametilén-diizocianátot, hexametilén-diizocianátot, toluilén-diizocianátot, difenil-metán-4,4'-diizocianátot, polimetilén-polifenil-izocianátot, 2,4,4'-difenil-éter-triizocianátot, 3,3'-dimetil-4,4'-difenil-diizocianátot, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenil-diizocianátot, 1,5-naftilén-diizocianátot vagy 4,4'4"-trifenil-metán-triizocianátot alkalmazunk.

45 8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poliaminként

50  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$  vagy  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{CHR}(\text{CH}_2)_o\text{NH}_2$  általános képletű  $\alpha$ , -diaminokat ahol  $m$  jelentése 2 és 6 közötti egész szám,  $n$  jelentése 0 és 5 közötti egész szám, 0 jelentése 1 5 közötti egész szám, és R jelentése 1 4 szénatomos alkilcsoport, vagy



55 általános képletű polietilén-imeinek – ahol  $n$  jelentése 2 és 5 közötti egész szám – vagy dioxa-alkán- $\alpha$ , diaminokat, például



60 képletű 4,9-dioxa-dodekán-1,12-diamint alkalmazunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poliaminként etilén-diamint, propilén-1,3-diamint, tetrametilén-diamint, pentametilén-diamint, metil-pentametilén-diamint, hexametilén-diamint, dietilén-triamint, trietilén-triamint, tetraetilén-pentamint vagy pentaetilén-hexamint alkalmazunk.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a nemionos felületaktív anyagot és adott esetben egy nemionos védőkolloidot vízben feloldunk, hozzáadunk egy vagy több poliizocianátot egy vagy több peszticidben vagy egy vagy több peszticidnek egy vízzel nem elegyedő szerves oldószerrel készített oldatában feloldva, és az így kapott keveréket homogén diszperzió kialakulásáig erőteljesen keverjük, majd a keverést folytatva a keverékhez egy vagy több poliamint adunk, és a keverést tovább folytatjuk mindaddig, míg a poliamin és az izocianát közötti reakció teljes mértékben végbe nem megy.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a keverést 20 000 fordulat/perc sebességgel végezzük.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan mikrokapszulákat állítunk elő, melyeknél a kapszulák mediáns átmérője 1 és 30  $\mu\text{m}$  közötti.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan mikrokapszulákat állítunk elő, melyeknél a kapszulák falának anyaga a kapszulák összes tömegének 2–30 t%-át teszi ki.

14. Peszticid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az 1. igénypont szerinti eljárással előállított, polikarbamid falú, vízzel nem elegyedő peszticidet magába foglaló mikrokapszulák vizes szuszpenzióját tartalmazza, mely szuszpenzió egy vízdoldható vagy vízben diszpergálható, nemionos, legalább egy hidrofób blokkot és legalább egy hidrofíll blokkot tartalmazó felületaktív blokk-kopolimerrel van stabilizálva, és a készítmény tartalmaz még a mikrokapszulák tömegére számítva legfeljebb 5 t% színezőanyagot.