



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208771
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 28 12 78
(21) (PV 9086-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 12 77
(7739950) Francie

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 04 84

(51) Int. Cl.³
B 01 J 13/02//
A 01 N 25/00
C 09 K 3/28
C 09 K 15/00

(72) Autor vynálezu GRABER GÉRARD, LYON, CHATENET BERNARD, ECULLY a PELLENARD PHILIPPE, DECINES (Francie)
(73) Majitel patentu PHILAGRO, LYON (Francie)

(54) Způsob zapouzdřování kapalných hydrofobních látek polykondenzací na rozhraní fází

1

Předmětem vynálezu je způsob zapouzdřování kapalných látek polykondenzací na rozhraní fází. Vynález se rovněž týká tobolek, získaných tímto postupem.

Zapouzdřování kapalných látek polykondenzací na rozhraní fází je již dlouho známo. Podstata této metody spočívá v tom, že se fáze, obsahující kapalnou látku určenou k zapouzdření, a polykondenzační činidlo uvedou ve styk s jinou fází, která je nemísitelná s první fází a obsahuje druhé činidlo, schopné reagovat s prvním za vzniku polykondenzačního produktu. Když se obě tyto fáze uvedou do styku, obě tyto sloučeniny reagují na rozhraní fází a vytvoří polykondenzací stěnu z polymeru kolem kapek kapalných látek. Získané toboleky je potom možno promýt a vysušit před použitím. V největším počtu případů je disperzní fáze organická, zatímco druhá fáze, používaná jako disperzní prostředí, je vodná. Jinými slovy, reakce probíhá v disperzi typu „olej ve vodě“.

Polymerem, tvořícím stěnu vzniklých tobolek, může být poly(sulfon)amid, polyester, polyether, polyurethan nebo polymočovina nebo kopolymery, obsahující alespoň dva typy jednotek ze skupiny, zahrnující ester, ether, (sulfon)amid, urethan a močovinu. Činidla, kterých je možno použít při tvorbě výše uvedených polymerů nebo kopolymerů,

2

musí být alespoň bifunkční. Přítomnost více než dvou funkčních skupin způsobuje, že řetězce polymeru se vzájemně zesilují.

Bylo již navrženo několik speciálních způsobů k provádění tohoto obecného postupu: jeden spočívá v tom, že se dispergování a reakce provádějí současně. V prvním stupni se připraví organická fáze, která obsahuje látku určenou k zapouzdření, popřípadě spolu s rozpouštědlem, jakož i hydrofobní činidlo, a tato fáze se potom disperguje ve vodné fázi obsahující hydrofilní činidlo. V tomto případě dochází proto k reakci v okamžiku dispergování. Okolnost, že k oběma těmito jevům dochází současně, způsobuje, že vzniklé toboleky mají průměry v příliš širokém rozmezí.

K překonání této nevýhody bylo navrženo, provádět tento způsob ve dvou stupních, aby se dispergování takto oddělilo od vlastní reakce. Jinými slovy, organická fáze, jak byla výše popsána, se nejprve disperguje ve vodě, načež se ke vzniklé disperzi přidá hydrofilní činidlo.

Rovněž je znám způsob zapouzdřování polykondenzací na rozhraní fází za použití polymočoviny, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že v prvním stupni se ve vodě disperguje organická fáze obsahující látku určenou k zapouzdření a alespoň jeden polyisokya-

nát, načež se potom ve druhém stupni zahájí reakce zhydrolyzováním části funkčních skupin polyisokyanátu nebo polyisokyanátů v aminové skupiny, které potom ihned reagují se zbývajícím polyisokyanátem za vzniku polymočoviny.

Nevýhodou tohoto postupu je, že používá pomalejší reakce (polyisokyanátů s vodou), a že proto vyžaduje některé další podmínky (teplotu a katalyzátor), čímž se jeho provádění komplikuje.

Avšak technika zapouzdřování látek polykondenzací na rozhraní fází došla použití ve mnoha různých oborech a u mnoha výrobků, jako jsou například inkousty, barviva, nátěrové hmoty, parfémy, potraviny, farmaceutické výrobky a výrobky pro ošetřování rostlin.

Tato technika je zvláště vhodná pro posledně uvedený obor, protože skýtá prostředky, které uvolňují účinné složky (insekticidy, herbicidy, fungicidy apod.) regulovaným způsobem (přechod polymerní stěnou), čímž zejména umožňují snížení množství a snížení toxicity při manipulaci a vůči kulturním plodinám. Ve srovnání s jinými prostředky, které obsahují účinné složky v kombinaci s polymery, jsou prostředky získané touto technikou výhodné rovněž tím, že obsahují mnohem menší množství polymeru, což vede k menšímu množství odpadu v okolí ošetřených kulturních plodin.

Výhody, jimiž se tyto způsoby aplikace vyznačují, stojí za to, aby dosavadní techniky byly zlepšeny, a tak odstraněny jejich nedostatky.

Účelem vynálezu proto je, poskytnout způsob, který nemá nevýhody těchto dosavadních postupů.

Vynález se tedy týká způsobu zapouzdřování kapalné hydrofobní látky polykondenzací na rozhraní fází, při němž se v prvním stupni disperguje ve vodném prostředí organická fáze, obsahující kapalnou hydrofobní látku určenou k zapouzdření a alespoň jedno difunkční nebo trifunkční hydrofobní činidlo mající funkční skupiny zahrnující karboxylovou nebo sulfonylovou skupinu, načež se ve druhém stupni vyvolá polykondenzace hydrofobního činidla s alespoň jedním difunkčním nebo trifunkčním aminem jakožto hydrofilním činidlem, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že v prvním stupni vodná fáze obsahuje difunkční nebo trifunkční amin, jehož aminové funkce byly učiněny nereaktivními vytvořením soli, načež se ve druhém stupni zahájí polykondenzace uvolněním aminových funkcí přidáním ekvivalentního množství zásady, silnější než amin, k vodné fázi.

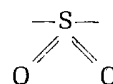
Pro účely vynálezu se výrazem „látká“ rozumí kapalná nebo tuhá sloučenina, která je v podstatě hydrofobní, tj. prakticky nerozpustná ve vodě, a která je inertní vůči hydrofobním činidlům. Je-li tato látka sama kapalinou, může se při způsobu podle vynálezu používat buď přímo, nebo v podobě roz-

toku nebo disperze. Je-li to tuhá látka, musí se předem buď rozpustit, nebo suspendovat v organickém rozpouštědle. Bude tedy k provádění způsobu podle vynálezu tato látka vždy v podobě kapaliny a je to v tomto smyslu, že se výrazu „kapalná látka“ používá v popisu v souvislosti s touto látkou. Pro provádění způsobu podle vynálezu je vhodná jakákoliv látka, vyhovující výše popsaným podmínkám, bez zřetele k jejímu konečnému použití, například jako barviva, inkoustu, farmaceutického výrobku, potraviny, nátěrové hmoty, kosmetického výrobku, adheziva, katalyzátoru, čistícího prostředku, prostředku k ochraně proti ohni, antioxidantu a zejména jako účinné složky pro ošetřování rostlin, jako je například herbicid, insekticid, fungicid nebo regulátor růstu. Zvláště cenných výsledků bylo dosaženo s insekticidy, jako jsou parathion-methyl a chlormefos, a s herbicidem Isoproturon. Pokud jde o rozpouštědlo, kterého lze použít pro uvedení této látky do kapalné podoby (roztoku nebo disperze), je možno uvést alifatická nebo aromatická, hydrofobní organická rozpouštědla, například cyklohexan, tetrachlorethylen, xylen, chlorid uhličitý, chloroform a 1,2-dichlorethan.

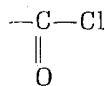
Hydrofobní činidla, kterých je možno použít při způsobu podle vynálezu, jsou nejméně bifunkční, aby mohla proběhnout polykondenzační reakce. Dále musí funkční skupiny zahrnovat karboxylovou skupinu



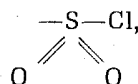
nebo sulfonylovou skupinu



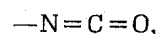
Při praktickém provádění, protože musí reagovat s aminovými skupinami, jsou funkčními skupinami skupina



a skupina



které jsou charakteristické pro chloridy karboxylové kyseliny a sulfonylové kyseliny, a/nebo skupiny



které jsou charakteristické pro isokyanáty. V prvním případě se proto získá poly(sulfon)amid, ve druhém případě potom polymo-

čovina. Při způsobu podle vynálezu je možno současně použít dvou různých druhů hydrofobního činidla, například chloridu polyfunkční kyseliny s polyfunkčním isokyanátem. Tím se získá směsný polykondenzační produkt, označovaný jako poly(sulfon)amid-močovina. Rovněž jsou hydrofilními činidly primární nebo sekundární aminy, které jsou alespoň bifunkční a s výhodou bi- nebo trifunkční.

Stupeň zesítnění polykondenzačního produktu je obecně tím vyšší, čím větší je počet funkčních skupin, jimiž se vyznačují hydrofobní a hydrofilní činidla. Výrazem „stupeň zesítnění“ se rozumí polovina součtu středního počtu funkčních skupin v 1 molekule hydrofilních a hydrofobních činidel. Při praktickém provádění je zesíťování polymerního materiálu stěny tobolek ovlivňováno zejména měnícím se počtem funkčních skupin v chloridech kyseliny a zejména v isokyanátech a aminech, přičemž toto příčné zesítnění ve značné míře určuje rychlost uvolňování zapouzdřené látky.

Chloridy polyfunkčních kyselin, který je možno použít při způsobu podle vynálezu, zahrnují zejména chloridy nasycených nebo nenasyčených, alifatických karboxylových kyselin nebo aromatických karboxylových kyselin, které mohou obsahovat 2 až 36 atomů uhlíku. Výhodnými alifatickými kyselinami jsou lineární kyseliny. Příklady dikyselin, které je možno uvést, jsou z alifatických dikyselin kyselina šťavelová, kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina azelainová, kyselina sebaková, undekandikyselina, a z dimerních kyselin zejména dimer kyseliny linolové, a z aromatických dikyselin kyselina tereftalová. Příklady trikyselin, které je možno uvést, jsou kyselina trimesinová a kyselina citrónová. V rámci vynálezu je také možno použít chloridů sulfonových kyselin, jako je kyselina benzen-1,3-disulfonová a benzen-1,3,5-trisulfonová.

Organické polyfunkční isokyanáty, kterých je možno použít jako hydrofobních činidel při způsobu podle vynálezu, zahrnují aromatické isokyanáty, zejména aromatické diisokyanáty a triisokyanáty, alifatické diisokyanáty, zejména vysokomolekulární, lineární alifatické diisokyanáty, a předpolymery mající koncovou isokyanátovou skupinu, které se získají reakcí polyesteru, polyetheru, polyesteretheru s koncovými hydroxylovými skupinami, o molekulové hmotnosti v rozmezí 500 až 4000, nebo směsí těchto polymerů s polyfunkčními isokyanáty.

Příklady, které je možno uvést, zahrnují 1-chlor-2,4-diisokyanátobenzen, 4,4'-diisokyanátodifenylmethan, 1,6-diisokyanátotetralin, diisokyanátotetrafenylmethan a výhodně 2,4- nebo 2,6-diisokyanátotoluen, nebo směsi, obsahující 60 až 80 % 2,4-isomeru a 40 až 20 % 2,6-isomeru, a také polymethylen-polyfenylisokyanát.

Těchto organických polyisokyanátů je možno použít buď samotných, nebo ve směších.

Například směsi na bázi polymethylen-polyfenylisokyanátu a diisokyanátotoluenu, (obsahující 80 % 2,4-isomeru a 20 % 2,6-isomeru) umožňující získat stěny tobolek, mající vhodné vlastnosti, pokud jde o řízené uvolňování zapouzdřené látky.

Množství hydrofobního činidla (hydrofobních činidel), kterého se má použít při způsobu podle vynálezu, určuje poměrné množství stěny v tobolece. V praxi jsou výhodná množství v rozmezí 5 až 50 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost organické fáze. Při obsahu pod 5 % nemá již stěna vzniklých tobolek dostatečné mechanické vlastnosti, při obsahu nad 50 % se poměrné množství polymeru stává ekonomicky méně výhodné a v mnoha případech technicky bezvýznamné.

Z polyfunkčních aminů, kterých je možno použít jakožto hydrofilních činidel při způsobu podle vynálezu, je možno uvést zejména difunkční alifatické nebo aromatické aminy, jako je například výhodně ethylendiamin, avšak také fenylendiaminy, toluendiaminy, hexamethylendiamin nebo piperazin, a také aminy mající více než dvě funkční skupiny, jako je výhodně diethylentriamin, avšak také bis-(hexamethylen)triamin, 1,3,5-triaminobenzen, 2,4,6-triaminotoluen a podobně.

K provádění způsobu podle vynálezu se každá z obou nemísitelných fází připraví předem. Organická fáze se získá mícháním kapalně látky určené k zapouzdření s hydrofobním činidlem nebo činidly v hmotnostních poměrech, jak bylo výše uvedeno. Při tomto míchání dochází k rozpuštění, je-li kapalná látka homogenní (s rozpouštědlem nebo bez něho), nebo k dispergování, je-li kapalná látka sama disperzí nebo suspenzí v organickém rozpouštědle.

Vodná fáze se připraví rozpuštěním vodorozpuštěné soli, která se připraví předem převedením polyfunkčního aminu silnou anorganickou kyselinou v sůl; touto kyselinou je například kyselina halogenovodíková, zejména kyselina chlorovodíková nebo perhalogenová kyselina nebo silná organická kyselina, zejména kyselina octová, kyselina methansulfonová, kyselina benzensulfonová nebo kyselina p-toluensulfonová. Takto získaný roztok je zpravidla kyselý, přičemž kyselost aminové soli závisí na kyselosti kyseliny vytvářející sůl, a na zásaditosti aminu. K této vodné fázi je rovněž možno přidat aniontová, kationtová nebo neiontová povrchově aktivní činidla, kterých se obvykle používá při polykondenzacích na rozhraní fází. V mnoha případech však není přísada těchto přísad podstatná.

Na druhé straně je často žádoucí přísada ochranného koloidu do vodné fáze; tento přísadek je možno provést buď před, nebo po dispergování. Z vhodných ochranných koloidů, kterých je možno použít, lze uvést například polyakrylát, methylcelulózu, polyvi-

nylalkohol, který je popřípadě více nebo méně esterifikován nebo etherifikován, a polyakrylamid. Tyto přísady se obvykle přidávají v množství 0,1 až 5 hmotnostních %, vztaženo na vodnou fázi. V některých případech si vlastnosti těchto koloidů mohou vynutit přidání činidel proti tvorbě pěny, zejména na bázi silikonů.

Po přidání všech těchto složek do vody je možno vodnou fázi výhodně homogenizovat mícháním.

Dále následuje první stupeň, který je charakteristický pro způsob podle vynálezu, tj. dispergování, například přidáváním organické fáze do vodné fáze, s výhodou za intenzivního míchání, například turbínovým míchadlem, aby se vznikající kapičky důkladně rozptýlily v prostředí, a aby se stanovila a upravila jejich velikost. Intenzita se při míchání výhodně volí tak, aby kapičky měly rozměry v rozmezí 1 až 100 mikronů. Větší rozměry jsou sice možné, avšak ve většině případů neskytají žádné další výhody.

Jakmile je dispergování úplné, zahájí se polykondenzační reakce uvolněním polyfunkčního aminu nebo aminů přidáním zásady do disperzního prostředí, která je alespoň tak silná jako aminové funkce hydrofilního činidla. Touto zásadou může být buď hydroxid, s výhodou hydroxid alkalického kovu, nebo sůl slabé kyseliny a silné zásady. V praxi se používá hydroxidu sodného, hydroxidu draselného nebo čpavku. Tato zásada se ovšem musí přidat k disperzi v přibližně stechiometrickém množství.

Po zahájení reakce se pokračuje v míchání disperze, avšak mírnějším způsobem, po dobu přibližně 1 až 5 hodin při teplotě, která zpravidla leží v rozmezí od 0° do teploty okolí. Ačkoliv vyšší teploty jsou teoreticky možné, nejsou však z rámce vynálezu žádoucí, protože při nich dochází k vedlejším reakcím a v některých případech se jejich působením může látka, určená k zapouzdření, rozkládat.

Výše uvedený způsob byl popsán jako diskontinuální pochod, avšak může být upraven na nepřetržitý postup, zejména tím, že se řídí množství přidávaných činidel, rychlost, kterou se vzniklé tobolky odtahují, a rychlost, kterou se disperze míchá.

Tobolky, získané způsobem podle vynálezu, se potom popřípadě oddělí od vodné fáze o sobě známým postupem, načež se promývají, až pH prací kapaliny je přibližně neutrální, a potom se suší. Po vysušení jsou připraveny k použití, buď tak, jak se získají sušením, nebo ve vodné disperzi nebo emulzi, což závisí na povaze a vlastnostech zapouzdřené látky a na zamýšleném použití.

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují.

Příklad 1

Těsně před použitím se připraví níže uvedené směsi A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	300 g
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 88 molárních %	1,5 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	33,2 g
hydrochlorid diethylentriaminu	30,9 g

Směs B

O,O-dimethyl-O-(p-nitrofenyl)-thiofosfát (parathion-methyl) v xylenovém roztoku (80 % účinné složky)	228 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	33 g

Směs C

destilovaná voda	100 g
hydroxid sodný (granule)	37,4 g

Roztok A se vnese do válcového reaktoru o objemu 1 litru, opatřeného turbínovým míchadlem majícím vysokou střiznou sílu a rámovým míchadlem pro provádění mírnějšího míchání.

K tomuto roztoku se za míchání turbínovým míchadlem rychle přidá organický roztok B. Asi po 45 sekundách se dosáhne uspokojivého dispergování, turbínové míchadlo se zastaví a pokračuje se za míchání rámovým míchadlem. Ihned po zastavení turbínového míchadla se rychle přidá vodný roztok C hydroxidu sodného.

Po třech hodinách reakční doby se vzniklé mikrotobolky odfiltrují a promyjí, až pH promývací kapaliny je neutrální.

Získají se tobolky C₁ obsahující parathion-methyl, jejichž velikost je v rozmezí 20 až 40 mikronů a u nichž stupeň zesítnění polymochoviny tvořící stěnu je 2,53.

Příklad 2

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	400 ml
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 88 molárních %	1,5 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	43 g

Směs B

O,O-dimethyl-O-(p-nitrofenyl)-thiofosfát v xylenovém roztoku (80 % účinné složky)	164,5 g
chlorid kyseliny sebakové	19,3 g

Směs C

destilovaná voda	133 g
hydroxid sodný (granule)	32,3 g

Získají se tobolky C₂, jejichž rozměry jsou obdobné rozměrům tobolek C₁ a jejichž stěnu tvoří lineární polyamid (stupeň zesítnění 2,00).

Příklad 3

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	400 g
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 88 molárních %	1,5 g
silikonový prostředek, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	43 g

Směs B

O,O-dimethyl-O-(p-nitrofenyl)-thiofosfát v xlenovém roztoku (80 % účinné složky)	164,5 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	7,2 g
chlorid kyseliny sebakové	19,3 g

Směs C

destilovaná voda	133 g
hydroxid sodný (granule)	32,2 g

Získají se tobolky C₃, jejichž rozměry jsou obdobné rozměrům tobolek C₁ a C₂ a jejichž stěna je z polyamid-močoviny o stupni zesítnění 2,07.

Příklad 4

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	400 ml
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 80 molárních %	1,75 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	21,5 g
hydrochlorid diethylentriaminu	22,9 g

Směs B

O,O-dimethyl-O-(p-nitrofenyl)-

-thiofosfát v xlenovém roztoku, obsahujícím 80 % účinné složky	164,5 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	7,2 g
chlorid kyseliny sebakové	19,3 g

Směs C

destilovaná voda	130 ml
hydroxid sodný (granule)	39 g

Získají se tobolky C₄ jejichž rozměry jsou obdobné rozměrům tobolek C₁, C₂ a C₃, a jejichž stěna je z polyamidmočoviny o stupni zesítnění 2,27.

Příklad 5

Biologický test

Zjišťuje se zbytková biologická účinnost parathion-methylu, zapouzdřeného způsobem podle vynálezu, popsáným v příkladech 1, 3 a 4 (C₁, C₃ a C₄) ve srovnání s komerční formulací v podobě emulgovatelného koncentrátu, obsahujícího 400 g účinné složky v 1 litru.

Tobolky se použijí v podobě vodné suspenze, obsahující v 1 litru 200 g účinné složky.

Rostliny fazolu, ve stadiu dvou plně rozvinutých děložních listů, se po uštípnutí vrcholového výhonku postříkají vodnou suspenzí nebo emulzí zkoušené účinné složky až do tvorby kapek podle stupnice dávek, vyjádřené v g/hl. Po různě dlouhé době, buď bezprostředně (D 0) nebo po zvyšujícím se počtu dní (D+1, D+4, D+8, D+15, D+21 nebo D+30) po ošetření se z listů ošetřených rostlin vyříznou terčíky; každý z těchto terčů se vloží do Petriho misky, do níž se vnese vždy 5 housenek *Spodoptera littoralis* ve třetím vývojovém stadiu, aby se zjistila účinnost zbytkového materiálu jakožto insekticidu. Každá Petriho miska se potom ponechá uzavřena ve tmě při teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 70 %. 48 hodin po vložení housenek se zjišťuje počet živých a mrtvých jedinců. V níže uvedené tabulce jsou shrnuty výsledky, zahrnující počet uhynulých jedinců při každé ze zkoušených formulací, při dávce 50 g/hl účinné složky v závislosti na čase.

použité tobolky	stupeň zesíťení tobolek	% uhynutí po uplynutí dnů							
		D 0	D +1	D +2	D +4	D +8	D +15	D +21	D +30
C ₁	2,53	100	100	100	100	100	100	100	100
C ₃	2,07	100	100	70	50	40	40	40	40
C ₄	2,27	100	100	100	100	100	100	100	100
kontrola komerční prostředek	—	100	0	0	0				

Z výsledků uvedených v tabulce zřetelně vyplývá, že za podmínek tohoto příkladu dochází k výraznému zvýšení zbytkové účinnosti (celková účinnost po jednom měsíci), zatímco referenční komerční prostředek je neúčinný ve stejné míře, jako v den po ošetření.

Testy akutní orální toxicity na kryse ukázaly, že u zapouzdřeného prostředku je LD₅₀ přibližně 38 mg účinné složky/kg, což je přibližně sedminásobkem hodnoty LD₅₀ u komerčního prostředku, rovněž vyjádřeno v ekvivalentech čistého parathion-methylu. Jinými slovy, prostředek získaný způsobem podle vynálezu je sedmkrát méně toxický než referenční látka, což jest pozoruhodné.

Příklad 6

Zapouzdření těkavého insekticidu

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	433 g
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 85 molárních %	2 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	33,2 g
hydrochlorid diethylentriaminu	30,9 g

Směs B

S-chlormethyl-O,O-diethylfosforothiolothianát (chlormefos)	170 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	33,8 g

Směs C

destilovaná voda	100 g
hydroxid sodný (granule)	37,4 g

Po filtraci a promytí se získají mikrotobolky, jejichž stěna je z polymočoviny o stupni zesílení 2,53. Rychlost uvolňování insekticidu je podstatně snížena.

Příklad 7

Zapouzdření těkavého insekticidu polymočovinou

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	433 ml
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 85 molárních %	2,00 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	6 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	33,2 g
hydrochlorid diethylentriaminu	30,3 g

Směs B

S-chlormethyl-O,O-diethylenfosforothiolothionát (chlormefos)	170 g
toluendiisokyanát	8,8 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	25 g

Směs C

voda	38 ml
vodný roztok hydroxidu sodného (9,875 N)	99 ml

Po filtraci a promytí se vzniklé tobolky C₇ formulují jakožto vodná suspenze, obsahující 30 hmotnostních % účinné složky.

Příklad 8

Zapouzdření těkavého insekticidu polyamid-močovinou

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	451 ml
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 85 molárních %	1,75 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	6 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	21,5 g
hydrochlorid diethylentriaminu	22,9 g

Směs B

S-chlormethyl-O,O-diethylenfosforothiolothionát (chlormefos)	165 g
chlorid kyseliny sebakové	8,9 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	17,6 g

Směs C

voda	18 ml
vodný roztok hydroxidu sodného (9,875 N)	73 ml

Po filtraci a promytí se vzniklé tobolky C₈ formulují jakožto vodná suspenze, obsahující 30 hmotnostních % účinné složky.

Příklad 9

Zjišťuje se biologická účinnost chlormefosu, zapouzdřeného způsobem popsaným v příkladu 8, ve srovnání s komerčním prostředkem v podobě granulátu, obsahujícího 5 hmotnostních % účinné složky.

Hlína se smísí jednak semletím s vodou suspenzí tobolek, získanou v příkladu 8, jednak rozmícháním s výše uvedeným granulátem. Smísení se provede tak, že dávka účinné složky je stejná v obou těchto případech a činí 2 kg/ha. Vzniklá směs se vnese do květináčů. Na povrch takto upravené zeminy se potom položí do každého květináče

50 čtyři dny starých larev mouchy domácí (*Musca domestica*). Každý test se provede dvakrát.

Potom se jednak bezprostředně (D 0), jednak po uplynutí 30 (D+30) a 45 (D+45) dnů po vložení larev zjistí počet mrtvých larev ve srovnání s počtem larev, umístěných

	D 0	D + 30	D + 45
zapouzdrěný chlormefos	100	100	64
chlormefos (granule)	100	76	16
kontrola	2	3	2

Tento příklad jasně ukazuje, že chlormefos, zapouzdrěný způsobem podle vynálezu, se vyznačuje nejen okamžitým insekticidním účinkem, který je stejně veliký jako účinek granulovaného chlormefosu, který však je také trvalejší, i když je o granulátu známo, že zajišťuje postupné uvolňování účinné složky.

Příklad 10

Test fytoxicity při ošetření pšeničných zrn

Kousky filtračního papíru, vložené na dno Petriho misek, se postříkají 0,5 ml disperze emulgovatelného koncentráту tobolek chlormefosu, získaných v příkladu 8. Souběžně se granule chlormefosu (jak jsou komerčně dostupné), obsahující 5 hmotnostních % účinné složky, přilepí navlhčením na filtrační papír, vložený na dno Petriho misek. Plocha filtračních papírů a množství, vyjádřené koncentrací použité účinné složky, se vypočtou tak, aby odpovídaly dávce 10 kg/ha při ošetření na otevřeném poli (ošetření v „lokalizovaném pásu“).

Na takto postříkaný filtrační papír se umístí pšeničná zrna.

Potom se Petriho misky pokryjí víčky a zrna se nechají klíčit ve tmě při teplotě okolí. Po uplynutí tří dnů se zjišťuje povšechný vzhled malých výhonků a vyhodnocuje podle stupnice 0 až 6 (0 = žádná fytoxicita, 6 = úplné zničení malých výhonků).

Za těchto podmínek nejvíce tobolek C₈ obsahující chlormefos při dávce 10 kg/ha žádnou fytoxicitu, zatímco při použití komerčního granulátu chlormefosu jsou mladé výhonky zcela zničeny při stejné dávce aktivní složky.

Příklad 11

Z testů akutní orální toxicity, provedených na bílých krysách kmene IOPS OFA chlormefosem, zapouzdrěným způsobem popsaným v příkladu 8 a komerčním chlormefosem (granulát obsahující 5 hmotnostních % účinné složky) vyplývá, že granulát má LD₅₀ 12 mg/kg, zatímco zapouzdrěný chlormefos se vyznačuje za stejných podmínek LD₅₀ přibližně 1600 mg/kg. Z tohoto příkladu zřetelně vy-

jako kontrola na povrchu zeminy vložené do květináčů, avšak předem neošetřené chlormefosem.

Za těchto podmínek se zjistí tato mortalita:

plývá značné snížení toxicity, kterého se dosáhne způsobem podle vynálezu, a které dovoluje používat chlormefosu, svou povahou toxického, se značnou mírou bezpečnosti.

Příklad 12

Zapouzdrění herbicidu v suspenzi v xylenu

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití níže uvedené suspenze B a roztoků A a C:

Roztok A

destilovaná voda	400 g
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 88 molárních %	2 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid ethylendiaminu	33,2 g
hydrochlorid diethylentriaminu	30,9 g

Suspenze B

xylén	100 g
N-(p-isopropylfenyl)-N,N'-dimethylmočovina (Isoproturon) (2 až 10 µm)	100 g
polyethylen-polyfenylisokyanát	33,8 g

Roztok C

voda	100 ml
hydroxid sodný (granule)	37,4 g

Po filtraci a promytí se získá 379 g vodné suspenze mikrotobolek, které obsahují 24,5 hmotnostního % N-(p-isopropylfenyl)-N,N'-dimethylmočoviny (Isoproturon). Stěna mikrotobolek je z polymočoviny a průměry jsou v rozmezí 2 až 140 mikronů. Rychlost uvolňování herbicidů ve vodě je značně snížena.

Příklad 13

Zapouzdrění činidla pro ochranu proti ohni v xylénovém roztoku

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	400 g
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 88 molárních %	2 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid diethylentriaminu	65,3 g

Směs B

xylén	132,2 g
polymethylen-polyfenylisokyanát	33,3 g
tris-(2,3-dibrompropyl)-fosfát	132,2 g

Směs C

voda	133 g
hydroxid sodný (granule)	36,9 g

Po filtraci a promytí, až pH promývací kapaliny je neutrální, se produkt suší při teplotě 60 °C v proudě vzduchu.

Získá se tím prášek, který je suchý na omak a sestává z tobolek o průměru v rozmezí 2 až 40 μm , obsahujících 76 hmotnostních % činidla pro ochranu proti ohni, přičemž zbytek tvoří stopy xylenu a polymočovina, tvořící stěny tobolek.

Příklad 14

Zapouzdření činidla proti ozonu v xylénovém roztoku

Opakuje se postup z příkladu 1, avšak za použití těchto směsí A, B a C:

Směs A

destilovaná voda	400 g
polyvinylacetát, zhydrolyzovaný z 88 molárních %	2 g
silikonový olej, jakožto prostředek proti pění	8 kapek
hydrochlorid diethylentriaminu	52,2 g

Směs B

polyethylen-polyfenylisokyanát	33,3 g
xylén	150 g
trifenylfosfin	90,1 g

Směs C

voda	133 g
hydroxid sodný (granule)	29,5 g

Po filtraci a promytí, až pH promývací paliny je neutrální, se produkt suší při teplotě 60 °C v proudě vzduchu.

Získá se tím prášek, který je suchý na omak a sestává z mikrotobolek o průměru v rozmezí 2 až 25 μm , obsahujících přibližně 50 % trifenylfosfinu, 27 % xylenu a 23 % polymočoviny, tvořící stěny mikrotobolek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zapouzdřování kapalných hydrofobních látek polykondenzací na rozhraní fází, při němž se v prvním stupni disperguje ve vodné fázi organická fáze, obsahující kapalnou hydrofobní látku určenou k zapouzdření a alespoň jedno difunkční nebo trifunkční hydrofobní činidlo mající funkční skupiny zahrnující karbonylovou nebo sulfonylovou skupinu, načež se ve druhém stupni vyvolá polykondenzace hydrofobního činidla s alespoň jedním difunkčním nebo trifunkčním aminem jakožto hydrofilním činidlem, vyznačující se tím, že v prvním stupni vodná fáze obsahuje difunkční nebo trifunkční amin, u něhož byly aminové funkce učiněny nereaktivními vytvořením soli, načež se ve druhém stupni zahájí polykondenzace uvol-

něním aminových funkcí přidáním ekvivalentního množství zásady, silnější než amin, k vodné fázi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že aminové funkce hydrofilního monomeru byly učiněny nereaktivními vytvořením soli se silnou kyselinou.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako silné kyseliny se použije kyseliny halogenovodíkové.

4. Způsob podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že aminové funkce byly učiněny nereaktivními vytvořením soli s kyselinou chlorovodíkovou.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že polykondenzace na rozhraní fází se zahájí přidáním anorganické zásady.