



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

249110
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 13/02

(22) Přihlášeno 25 03 80

(21) (PV 2072-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 03 79
(023566) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 03 88

[72]

Autor vynálezu

BEESTMAN GEORGE BERNARD, ST. LOUIS, DEMING JOHN MILEY,
HAZELWOOD, MISSOURI (Sp. st. a.)

[73]

Majitel patentu

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS, MISSOURI (Sp. st. a.)

(54) **Způsob enkapsulace s vodou nemísitelné látky**

1

Způsob enkapsulace a zvláště způsob výroby malých a drobounkých kapslí majících blanku nebo tenkou stěnu z polymočoviny. Způsob je založen na tom, že se uvádí do vzájemného styku vodná fáze obsahující jakožto emulgátor ligninsulfonát a s vodou nemišitelná fáze, obsahující s vodou nemišitelnou látku, která se má enkapsulovat a polymethylenpolyfenylisokyanát, s vodou nemišitelná fáze se disperguje do vodné fáze, načež se přidá polyfunkční amin. Polymethylenpolyfenylisokyanát reaguje s aminem za vytvoření polymočovinové stěny kolem enkapsulované látky. Vytvořené kapsle se mohou přímo používat ve formě vodné suspenze.

2

Vynález se týká způsobu enkapsulace s vodou nemísitelných látek.

Vynález se tedy týká způsobu výroby malých nebo droboulinkých kapslí, obsahujících látku nemísitelnou s vodou, při které se rozpouští polymethylenpolyfenylisokyanát v této látce nerozpustné ve vodě, která se má enkapsulovat, vzniklá směs se disperguje do vodné fáze obsahující emulgátor, volený ze souboru zahrnující soli ligninsulfonátu a pak se přidá polyfunkční amin, přičemž amin reaguje s polymethylenpolyfenylisokyanátem za vzniku v oleji nerozpustných polymočovinových stěn mikrokapslí kolem látky nemísitelné s vodou na rozhraní olej/voda. Kapsle se mohou vyrábět v jakékoliv žádané velikosti, například o velikosti 1 mikrometru až 100 mikrometrů nebo ještě větší, s výhodou je velikost mikrokapslí 1 až 50 mikrometrů v průměru.

Kapsle tohoto charakteru mají nejrozličnější použití: mohou obsahovat barviva, inkousty, chemické reagenty, farmaceutické prostředky, vonné a příchutěvé látky, pesticidy, herbicidy a podobné látky. Způsobem podle vynálezu se mohou enkapsulovat jakékoliv kapaliny, oleje, tavitelné pevné látky nebo látky rozpustné v rozpouštědle, ve kterých se může rozpouštět polymethylenpolyfenylisokyanát a které nejsou reaktivní s tímto polymethylenpolyfenylisokyanátem.

Jednou enkapsulovaná kapalina nebo jiná forma látky zůstává uchována v kapsli tak dlouho, až se z ní uvolní mechanicky rozlomením, rozdrčením, roztavením, rozpouštěním nebo jiným způsobem odstranění blanky kapsle, nebo až se enkapsulovaná látka uvolní difuzí za vhodných podmínek. Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro výrobu herbicidů obsahujících droboulinké nebo velmi malé kapsle suspendované ve vodném roztoku.

Vodné disperze pesticidových nebo herbicidových mikrokapslí jsou obzvláště vhodné pro řízené uvolňování pesticidních nebo herbicidních prostředků, jelikož se mohou ředit vodou nebo kapalnými hnojivy a mohou se rozstříkovat za použití běžných zařízení, čímž se dosáhne rovnoměrného nanesení herbicidu nebo pesticidu na pole. Příklady, jako jsou filmotvorné prostředky, se mohou přidávat přímo do hotových formulací ke zlepšení přilnavosti mikrokapslí na listech. V některých případech se zjišťuje snížená toxicita a zvýšená aktivita enkapsulovaných herbicidů a pesticidů.

Pro způsob enkapsulace se používá nebo byly navrženy nejrozličnější způsoby. Při jednom takovém způsobu, známém jako „jednoduchá koacervace“, se polymer odděluje z roztoku polymeru v rozpouštědle působením srážecího činidla, které snižuje solubilitu polymeru v rozpouštědle (například soli nebo nerozpouštědla pro polymer). Patentové spisy popisují tyto procesy a materiály používané pro stěny kapslí zahrnují americký patentový spis číslo 2 800 458 (hydrofilní

koloidy), 3 069 370 a 3 116 216 (polymerní zein), 3 137 631 (denaturované proteiny), 3 416 250 (hydrofobní termoplastické pryskyřice) a další patentové spisy.

Jiný způsob zahrnuje enkapsulaci založenou na in situ interfaciální kondenzační polymeraci. Britský patentový spis čís. 1 371 179 popisuje způsob, při kterém se disperguje organická pesticidní fáze obsahující polymethylenpolyfenylisokyanát nebo toluendiisokyanátový monomer do vodné fáze. Reakce k vytvoření stěny kapsle se iniciuje zahřátím na zvýšenou teplotu, přičemž se isokyanátové monomery hydrolyzují na rozhraní fází za vytváření aminů, které pak reagují s nehydrolyzovanými isokyanátovými monomery za vzniku polymočovinových stěn mikrokapslí. Obtíž při tomto způsobu je možnost pokračování reakce monomeru po enkapsulaci. Pokud všechny monomery nezreagují v průběhu přípravy, bude hydrolýza isokyanátového monomeru pokračovat za vývoje oxidu uhličitého, čímž se v přípravku vyvine tlak.

Různé způsoby enkapsulace interfaciální kondenzací mezi přímo působícími doplňujícími se reakcemi jsou známy. Tyto způsoby zahrnují reakce pro výrobu různých typů polymerních stěn mikrokapslí. Mnohé z těchto reakcí pro výrobu stěn probíhají mezi aminy, které musí být alespoň difunkčního charakteru, a mezi druhým reakčním meziproduktem, kterým je pro výrobu polymočoviny difunkční nebo polyfunkční isokyanát. Hlavně používanými nebo navrženými aminy pro tyto způsoby jsou ethylendiamin s alespoň dvěma primárními aminoskupinami. Enkapsulace interfaciální kondenzací je popsána například v americkém patentovém spise číslo 3 577 515.

Americký patentový spis číslo 3 577 515 popisuje kontinuální nebo přetržitý způsob, při kterém je zapotřebí první reakční složky a druhé doplňující reakční složky k první reakční složce, přičemž každá reakční složka představuje oddělenou fázi, takže první a druhá reakční složka reagují na rozhraní mezi kapkami za vzniku enkapsulovaných kapek. Proces je použitelný pro nejrozličnější polykondenzační reakce, tedy pro četné rozdílné dvojice reakčních složek schopné interfaciální kondenzace ze vhodné nosné kapaliny za vzniku pevného filmu na rozhraní kapalin. Vzniklá blanka kapslí může být z polyamidu, polysulfonamidu, z polyesteru, z polykarbonátu, z polyurethanu, z polymočoviny nebo ze směsi reakčních složek v jedné nebo v obou fázích, přičemž vzniká odpovídající kondenzační kopolymer. V uvedeném patentovém spise se popisuje vytváření polymočovinové blanky, jestliže diaminy nebo polyaminy (například ethylendiamin, fenylendiamin, toluendiamin, hexamethylendiamin atd.) jsou obsaženy ve vodné fázi a diisokyanáty nebo polyisokyanáty (jako například toluendiisokyanát, hexamethy-

lendiisokyanát a polymethylenfenylisokyanát) jsou obsaženy v organické olejové fázi. Při provádění způsobu podle shora uvedeného patentového spisu číslo 3 577 515 kapalina, která převažuje, se stává kontinuální kapalinou fází. Proto při vytváření mikrokapslí obsahujících olej, bude převažovat vodná kapalina; při výrobě mikrokapslí obsahujících vodu, bude převažovat olejová fáze.

Jakkoliv jsou ze stavu techniky známy četné způsoby enkapsulace pesticidů nebo herbicidů ve formě přípravků, mají tyto, ze stavu techniky známé způsoby, různé nedostatky. Enkapsulované látky, vytvářené in situ interfaciální polymerací podle britského patentového spisu číslo 1 371 179, vyžadují dodatečné zpracování, aby se předešlo trvalému vyvíjení oxidu uhličitého a nadměrného spékání, čímž vzrůstají náklady na úpravu produktu. Při mnoha způsobech enkapsulace je často nutné oddělit enkapsulovaný materiál od vytvářejícího prostředí. V průběhu tohoto oddělování jsou stěny kapslí podrobovány velkému namáhání a napínání, které vede k předčasnému rozrušení stěn kapslí se současnou ztrátou enkapsulovaného materiálu. To snižuje praktickou hodnotu způsobů i z jiných hledisek. Různé zkoušky poukazují na obtíž vytvoření žádaných kapslí v oddělené formě a předcházení shlukování parciálně vytvořených kapslí na heterogenní hmotu materiálů bez výrazného vytvoření kapslí. Při způsobech známých ze stavu techniky je obtížné a svízelné řídit rovnoměrnost kapslí. Často se získají velmi nízké koncentrace žádaného produktu se zřetel na směs jako celek.

Vynález se týká nového a zlepšeného způsobu enkapsulace, který je rychlý a účinný a při kterém není nutné oddělovat enkapsulovaný materiál od kontinuální fáze materiálu. Vynález také vylučuje nutnost použití silného rozpouštědla v organické fázi, čímž dochází k úspoře energie, materiálu pro stěny a zařízení. Kromě toho je možné přímé míšení přípravků herbicidů a pesticidů na vodné bázi s jinými pesticidními přípravky na vodné bázi.

Předmětem vynálezu je tedy způsob enkapsulace s vodou nesmíselné látky, v níž se rozpouští polymethylenpolyfenylisokyanát a která je s tímto polymethylenpolyfenylisokyanátem nereaktivní, vybrané ze souboru zahrnujícího kapalinu, olej, roztavenou pevnou látku a látku rozpuštěnou v rozpouštědle, do polyurethanových stěn, který je vyznačený tím, že se připraví vodná kapalná fáze obsahující jakožto emulgátor ligninsulfonát sodný, draselný, hořečnatý, vápenatý nebo aminný, do této vodné fáze se disperguje s vodou nemísitelná kapalná fáze sestávající z polymethylenpolyfenylisokyanátu rozpuštěného v látce nemísitelné s vodou, do vzniklé disperze kapek s vodou nemísitelné fáze ve vodné kapalně fázi se přidává za míchání polyfunkční amin ze sou-

boru zahrnujícího hexamethylenlendamín, bis-hexamethylenlendamín, diethylenlendamín, triethylenlendamín, tetraethylenpentamín a pentamethylenhexamín a nechává se reagovat s polymethylenpolyfenylisokyanátem až do vytvoření polymočovinových stěn kolem kapek s vodou nemísitelné látky, přičemž koncentrace s vodou nemísitelné látky je 480 až 700 g/l a hmotnostní množství, vztaženo vždy na s vodou nemísitelnou látku, je v případě polymethylenpolyfenylisokyanátem 3,5 až 21 %, v případě polyfunkčního aminu 1,5 až 9,0 %, v případě emulgátoru 0,5 až 15,0 procent a reakční teplota se udržuje nad teplotou tání s vodou nemísitelné látky a však vždy pod 80 °C.

Rozhodující skutečností při způsobu podle vynálezu je použití ligninsulfonátových emulgátorů a zvláště solí ligninsulfonátu, jako například sodné, draselné, hořečnaté, vápenaté nebo amoniakové soli k přípravě emulze, přičemž koncentrované množství s vodou nemísitelné látky je obsaženo ve fázi nemísitelné s vodou. Obecně je obsaženo více než 480 g s vodou nemísitelného materiálu na jeden litr. Při použití shora popsáního zvláštního emulgátoru je možné ponechat hotové mikrokapsle v původním vodném roztoku, čímž se předchází přidávanému stupni oddělování mikrokapslí z původního vodného prostředí. Kromě toho hotové mikrokapsle neaglomerují ani vodná hmota kapslí netuhne při skladování po prodloužené dobu nebo při krátkodobém vystavení působení zvýšených teplot.

Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro enkapsulaci herbicidů zvláště acetanilidových a thiokarbamatových herbicidů, jako jsou alachlor, butachlor, propachlor, triallat, diallat a podobné herbicidy. Pokusy ukazují, že běžné emulgátory olej/voda pro herbicidy selhávají při vytváření dostatečně stálých emulzí k dosažení mikroenkapsulace koncentrovaného množství herbicidního materiálu a při předcházení solidifikace hmoty olej/voda při přidání aminu. Kromě toho pokusy enkapsulace koncentrovaných množství acetanilidových a thiokarbamatových herbicidů (480 g až 600 g na litr) za použití tradiční interfaciální polymerační techniky, jako je například popsána v americkém patentovém spise číslo 3 577 515 vedou k neuspokojivým přípravkům v důsledku růstu krystalů herbicidu, stejně jako v důsledku aglomerace nebo tuhnutí konečných suspenzí. Je domněnka, že růst krystalů herbicidu je způsoben buď nedokonalou enkapsulací herbicidní látky nebo průchodem malého množství herbicidů polymerní stěnou kapsle. Tento problém je obzvláště výrazný u acetanilidových herbicidů.

Růst krystalů je velmi nežádoucí, jelikož jakmile k němu dojde, nemůže se hotového přípravku přímo používat. Mikrokapsle se musejí spíše oddělit od vodného roztoku a znova se musejí suspendovat ve vodě před

nanášením stříkáním stříkacími zařízeními běžně používanými pro zemědělské herbicidy a hnojiva.

Vynález se tedy zvláště týká způsobu, při kterém se enkapsuluje větší množství než 480 g/l acetanilidových herbicidů, jako je například alachlor, propachlor, butachlor a podobných herbicidů a thiokarbamatových herbicidů, jako je například triallat, diallat do polymočovinových stěn, přičemž jsou hotové mikrokapsle suspendovány v původním vodném roztoku. Suspendované mikrokapsle se mohou skladovat po prodloužené době a mohou se krátkodobě vystavovat působení vyšších teplot, aniž by docházelo k aglomeraci nebo tunutí vodného přípravku hmoty kapslí nebo k vytváření krystalů herbicidu.

Vynález se tedy týká způsobu enkapsulace s vodou nemísitelných látek do polymočovinových stěn. Při způsobu podle vynálezu se nejdříve vytváří vodný roztok obsahující emulgátor, volený ze souboru zahrnujícího soli ligninsulfonátu, jako jsou například sodné, draselné, hořečnaté, vápenaté nebo amoniové soli. Zvláště účinnou pro způsob podle vynálezu je sodná sůl ligninsulfonátu. S vodou nemísitelná, organická fáze — látka, která se má enkapsulovat — a polymethylenpolyfenylisokyanát se přidávají do vodné fáze za míchání za vzniku disperze malých kapek s vodou nemísitelné fáze ve vodné fázi. Pak se přidá polyfunkční amin, s výhodou 1,6-hexamethylen diamin za pokračujícího míchání do disperze obsahující organickou a vodnou fázi. Polyfunkční amin reaguje s polymethylenpolyfenylisokyanátem za vzniku polymočovinových stěn kapslí kolem látky, která se má enkapsulovat.

Zde uváděná s vodou nemísitelná látka je látka, která se má enkapsulovat a je to vhodně jakákoliv kapalina, olej, tavitelná látka pevná nebo v rozpouštědle rozpustná látka, ve které se může polymethylenpolyfenylisokyanát rozpustit a která s ním není reaktivní. Takovými s vodou nemísitelnými látkami jsou herbicidy, jako například:

α -chlor-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilid (alachlor),

N-butoxymethyl- α -chlor-2',6'-diethylacetanilid (butachlor),

α -chlor-N-isopropylacetanilid
(běžně známý jako propachlor),

2'-methyl-6'-etyl-N-(1-methoxyprop-2-yl)-2-chloracetanilid
(běžně známý jakožto metolachlor),

S-2,3,3-trichlorallyl-diisopropylthiokarbamat (triallat),

S-2,3-dichlorallyl-diisopropylthiokarbamat
(známý jako diallat),

α,α,α -trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin
(známý jakožto trifluralin),

2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (atrazin),

2-chlor-4,6-bis(ethylamino)-sym-triazin
(známý jako simazin),

4-amino-6-(1,1-dimethylethyl(-3-)methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)on
(běžně známý jakožto metribuzin),

N-(3,4-dichlorfenyl)-N'-methoxy-N'-methylmočovina (linuron);

dále insekticidy jako je například methylparathion a ethylparathion, pyretrin a pyretroidy (například permethrin a fenvalerát) a organická rozpouštědla, jako je například xylen a monochlorbenzen jsou zvláště vhodnými pro způsob podle vynálezu.

Při výhodném provádění způsobu podle vynálezu látka, která se má enkapsulovat, je zvláště herbicid a zvláště acetanilidový a thiokarbamatový herbicid a především alachlor, butachlor, propachlor, triallat a diallat.

Látky, které se mají enkapsulovat způsobem podle vynálezu, nemusí být jednoho typu, mohou se také enkapsulovat dva nebo několik typů látek nemísitelných s vodou. Například se může použít vhodného, s vodou nemísitelného materiálu, jako je směs látky herbicidně aktivní s jinou herbicidně aktivní látkou nebo herbicidně aktivní látky s insekticidně aktivní látkou. Je také možno enkapsulovat s vodou nemísitelnou látku, která obsahuje aktivní složku, jako je herbicid, a neaktivní složku, jako je rozpouštědlo a pomocný prostředek.

S vodou nemísitelná látka obsahující rozpouštěný polymethylenpolyfenylisokyanát tvoří s vodou nemísitelnou organickou fázi. S vodou nemísitelná látka působí jakožto rozpouštědlo pro polymethylenpolyfenylisokyanát, takže se nemusí používat dalšího s vodou nemísitelného organického rozpouštědla a umožňuje se dosahování koncentrovaného množství s vodou nemísitelné látky v hotovém enkapsulovaném produktu. S vodou nemísitelná látka a polymethylenpolyfenylisokyanát se přidávají současně do vodné fáze v předmíseném stavu. Proto se s vodou nemísitelná látka a polymethylenpolyfenylisokyanát předběžně mísí k získání homogenní s vodou nemísitelné fáze před přidáním do vodné fáze a před emulgováním ve vodné fázi.

Koncentrace s vodou nemísitelné látky zpočátku obsažené ve fázi nemísitelné s vodou má být dostatečná, aby se dosáhlo alespoň 400 g/l s vodou nemísitelné látky. Toto číslo však neznamená žádné omezení a může se použít většího množství. Při provádění

způsobu podle vynálezu pracovníci v oboru snadno poznají, že použití mimořádně vysokých koncentrací s vodou nemísitelné látky by vedlo k příliš hustým suspenzím mikrokapslí. Obecně má být koncentrace s vodou nemísitelné látky asi 480 až 700 g na litr přípravku. Výhodným oborem je 480 g až asi 600 g na litr přípravku.

Použitým polyisokyanátem při způsobu podle vynálezu je polymethylenpolyfenylisokyanát. Při způsobu podle vynálezu se může použít těchto obchodně dostupných polymethylenpolyfenylisokyanátů: PAPI^R a PAPI-135^R [obchodní označení společnosti Upjohn Co.] a Mondur-MR^R [obchodní označení společnosti Mobay Chemical Company].

Polyfunkčními aminy, vhodnými pro použití při způsobu podle vynálezu, jsou aminy, které jsou schopny reakce s polymethylenpolyfenylisokyanátem za vzniku polymochovinové stěny mikrokapslí. Polyfunkční aminy mají být samy o sobě rozpustné ve vodě nebo mají být ve formě solí rozpustných ve vodě. Použitelné polyfunkční aminy se mohou volit z širokého oboru sloučenin. Jakožto vhodné příklady polyfunkčních aminů, kterých se může použít při způsobu podle vynálezu, se bez jakéhokoliv omezování uvádějí: ethylendiamin, propylendiamin, isopropylendiamin, hexamethylendiamin, toluendiamin, ethendiamin, triethylentetramin, tetraethylenpentamin, pentaethylenhexamin, bis-hexamethylentriamin. Těchto aminů se může použít samotných nebo ve vzájemných směsích, s výhodou ve směsi s 1,6-hexamethylendiaminem (HMTA). Při způsobu podle vynálezu se s výhodou používá 1,6-hexamethylendiaminu.

Polymethylenpolyfenylisokyanát a polyfunkční amin vytvářejí stěnu, čímž se enkapsluje s vodou nemísitelná látka. Materiál stěny kapsle při způsobu podle vynálezu tvoří 5 až 30 % hmotnostních, s výhodou 8 až 20 % hmotnostních, a především 10 % hmotnostních s vodou nemísitelného materiálu.

Množství polyethylenpolyfenylisokyanátu a polyfunkčního aminu při způsobu podle vynálezu je dáno procentovým podílem materiálu stěny v produktu. Obecně reakční směs obsahuje 3,5 až 21,0 % polymethylenpolyfenylisokyanátu a asi 1,5 až asi 9,0 % aminu, se zřetelem na hmotnost látky nemísitelné s vodou. S výhodou obsahuje reakční směs 5,6 až asi 13,9 % polymethylenpolyfenylisokyanátu a asi 2,4 až asi 6,1 % aminu a především 7,0 % polymethylenpolyfenylisokyanátu a 3,0 % aminu se zřetelem na hmotnost látky nemísitelné s vodou. Jakoliv se může použít stechiometrického množství polyfunkčního aminu se zřetelem na množství polymethylenpolyfenylisokyanátu, může se použít nadbytku polyfunkčního aminu, aniž by se porušil rozsah vynálezu.

Emulgační činidla, která jsou rozhodujícího významu pro způsob podle vynálezu, jsou soli ligninsulfonátu, například sodná,

draselná, hořečnatá a amoniová sůl. Při provádění způsobu podle vynálezu se jakožto emulgátoru dává přednost sodné soli ligninsulfonátu. Jakýkoliv obchodně dostupný emulgátor tohoto typu, který neobsahuje přídavné povrchově aktivní činidlo, se může použít a mnohé takové emulgátory jsou popsány v publikaci McCutcheon's Detergents and Emulsifier's, North American Edition 1978 (McCutcheon Div., MC Publishing Co., Glen Rock, N. Y.). Jakožto obchodně dostupné emulgátory shora uvedeného typu se uvádějí: Treax^R, LTS, LTK a LTM, draselné, hořečnaté a sodné soli ligninsulfonátu (50% vodné roztoky) společnosti Scott Paper Co., Forest Chemical Products; Marasperse CR^R a Marasperse CBOS-3^R, ligninsulfonát sodný společnosti American Can Co.; Polyfon I^R, Polyfon T^R, Reax 88B^R, Reax 85B^R, sodné soli ligninsulfonátu a Reax C-21^R, vápenatá sůl ligninsulfonátu společnosti Westvaco Polychemicals.

Obor koncentrace emulgátoru v systému podle vynálezu je nejvýhodněji 0,5 až 15 % a především 2 až 6 %, vztaženo na hmotnost látky nemísitelné s vodou. S výhodou se používá emulgátoru na bázi ligninsulfonátu sodného o koncentraci 2 % se zřetelem na hmotnost látky nemísitelné s vodou. Bez vzrůstu snadnosti dispergovatelnosti se může použít také vyšších koncentrací emulgátoru.

Mikrokapsle podle vynálezu nevyžadují žádné přídavné zpracování, jako je oddělování z vodné kapaliny, nýbrž se jich může přímo používat nebo se mohou přímo míchat například s kapalnými hnojivy, s insekticidy a s podobnými prostředky za vzniku vodných roztoků, které jsou vhodné pro použití v zemědělství. Nejčastěji je nevhodnější uchovávat vodné suspenze obsahující enkapsulovanou s vodou nemísitelnou látku v lahvích nebo v konvích a v tom případě může být žádoucí přidávat formulační složky do hotového vodného roztoku mikrokapslí. Mohou se přidávat formulační složky, jako jsou zahušňovadla, biocidy, povrchově aktivní látky, disperzátor, soli přísady proti zmrznutí a podobné látky ke zlepšení stálosti a k usnadnění používání.

Způsob podle vynálezu se může uspokojivě provádět a je vhodný pro enkapsulaci s vodou nemísitelných látek bez nastavování zvláštní hodnoty pH. To znamená, že se při způsobu podle vynálezu nemusí nijak nastavovat hodnota pH. Jestliže je žádoucí úprava hodnoty pH konečného přípravku mikrokapslí, jako například v případě, kdy se vodný roztok mikrokapslí mísí s jinými herbicidy, pesticidy atd., může se použít běžných přísad k nastavení acidity nebo alkality, jako je chlorovodíková kyselina, hydroxid sodný, uhličitán sodný, hydrogenuhličitán sodný apod.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se má teplota udržovat nad teplotou

tou tání látky nemísitelné s vodou, avšak pod teplotou, při které by polymerní stěna začala nadměrně hydrolyzovat. Například v případě, kdy se má enkapsulovat kapalně organické rozpouštědlo, může být teplota při provádění způsobu podle vynálezu udržována na teplotě místnosti. Jestliže se má enkapsulovat pevný herbicid, je potřeba převést ho roztavením do roztaveného stavu, herbicid alachlor má například teplotu tání 39,5 až 41,5 °C a teplota při provádění způsobu podle vynálezu má tedy být nad 41,5 °C. Obecně má být teplota reakční směsi nejvýše 80 °C, jelikož polymerní isokyanátový monomer se nad touto teplotou začíná rychle hydrolyzovat, což by vedlo ke ztrátě materiálu pro vytváření stěn mikrokapslí.

Pro míchání, kterého je zapotřebí pro dispergování kapek s vodou nemísitelné látky ve vodné fázi, se může použít jakéhokoli prostředku vhodného pro vytvoření vhodných vysokých stříhových rychlostí, to znamená, že se může použít různých smykových mísících zařízení pro dosažení potřebného míchání.

Žádoucí kondenzační reakce na rozhraní fáze kapek látky nemísitelné s vodou a vodné fáze probíhá velmi rychle a v průběhu několika minut je kondenzační reakce ukon-

čena. Tak se ukončí vytvoření polymočovinových stěn kapslí a tím enkapsulace s vodou nemísitelné látky za vzniku polymočovinových stěn a tím se získá použitelný enkapsulovaný produkt suspendovaný ve vodné kapalině.

Velikost částic mikrokapslí je 1 až 100 mikrometrů. Obecně je výhodnější menší velikost mikrokapslí. Optimální průměr mikrokapslí je 1 až 10 mikrometrů. Pro formulace je dostatečný průměr mikrokapslí 5 až 50 mikrometrů.

Velikost částic mikrokapslí se řídí použitím emulgátoru a stupně míchání. Běžným způsobem řízení velikosti mikrokapslí je nastavení rychlosti míchání, čímž se vytváří disperze kapek látky nemísitelné s vodou ve vodné fázi. Větší rychlost míchání v tomto stupni vede k menšímu průměru kapslí. Řízení velikosti mikrokapslí nastavením rychlosti míchání je pracovníkům v oboru dobře známé.

Způsob podle vynálezu je objasněn v následujících příkladech, které vynález objasňují a nijak ho neomezují. Pokud není jinak uvedeno, nepozorovaly se žádné změny velikosti hotových mikrokapslí herbicidu nebo vytváření krystalů herbicidu ve vodném suspenzním prostředí po proběhnutí určité doby.

Příklad 1

složky	procenta	gramy
technický triallat (96%)	30,5	200,0
PAPI-135 ^R	2,7	13,9
40% HMDA	3,0	15,1
Reax 88 B ^R	0,8	4,0
síran amonný	26,1	132,0
voda	27,9	141,3
	100,0	506,3

200 g technického triallatu obsahujícího 13,9 g PAPI-135^R se emulguje do 141,3 g vody obsahující 4,0 g Reax 88 B^R lignosulfonátu sodného. Technický triallat a PAPI-135^R se udržuje na teplotě 50 °C. Vodný roztok, obsahující jako emulgátor lignosulfonan sodný, se udržuje na teplotě 50 °C. Emulze se vytvoří za použití míchadla Waring pracujícího za vysokého stříhu. Do emulze se

přidá 15,1 g 40% 1,6-hexamethylendiaminu (HMDA) za současného snížení stříhu. Po 20 minutách se přidá 132 g síranu amonného a formulace se převede do lahví. Velikost vzniklých mikrokapslí je 1 až 20 mikrometrů. Získaný přípravek obsahuje 500 g enkapsulovaného technického triallatu v jednom litru vodného roztoku.

Příklad 2

složky	procenta	gramy
Technický alachlor (91%)	49,2	200,0
PAPI ^R	3,7	15,0
35% HMDA	4,9	20,0
Reax 88 B ^R	0,9	3,8
voda	41,3	168,0
	100,0	406,8

200 g technického alachloru udržovaného na teplotě 50 °C, obsahující 15,0 g PAPI^R se nalije do 168,0 g vody obsahující 3,8 g ligninsulfonátu sodného Reax 88 B^R jakožto emulgátoru. Emulze se vytvoří ve čtyřhranné kádince za použití homogenizeru Brinkman Polytron Homogenizer za rychlého míchání (teplota uvnitř kádinky vzroste na 60 °C jakožto výsledek rychlého míchání). Do emul-

ze se přidá 20,0 g 35% HMDA za současného snížení rychlosti míchání. Vzniklý přípravek obsahuje 527 g enkapsulovaného technického alachloru v litru vodného roztoku. Vzniklé mikrokapsle mají průměr 1 až 10 mikrometrů. V průběhu doby se vytvoří asi 20 % kapalných vrstvy, která se snadno znovu převádí na suspenzi za mírného protřepání.

Příklad 3

složky	procenta	gramy
Technický alachlor (91%)	49,0	200,0
PAPI ^R	3,7	15,0
40% HMDA	4,0	16,5
Reax 88 B ^R	0,9	3,8
voda	38,2	155,9
ethylenglykol	4,2	17,1
	100,0	408,3

200,0 g technického alachloru, obsahujícího 15,0 g PAPI^R se emulguje do 155,9 g vody obsahující 3,8 g lignosulfonátu sodného Reax 88 B^R. Technický alachlor a PAPI^R se udržovaly na teplotě 50 °C; vodný roztok obsahující lignosulfonát sodný měl teplotu místnosti. Emulze se vytvoří v mísiči Waring pracujícího za rychlého míchání. Do emulze se přidá 16,5 g 40% 1,6-hexamethyldiaminu za současného snížení rychlosti míchání. Po 20 minutách se přidá 17,1 g ethylenglykolu a přípravek se plní do lahví. V průběhu doby dochází k usazování, avšak usazená vrstva

se mírným protřepáním znovu suspenduje do vody. Pozorují se pouze stopy materiálu s průměrem větším než 45 mikrometrů, přičemž přípravek prochází sítím 325 mesh (otvory o průměru 45 mikrometrů).

Postup podle příkladu 3 se opakuje za použití různých ligninsulfonátů jakožto emulgátorů místo emulgátoru Reax 88 B^R; použije se těchto ligninsulfonátových emulgátorů: Reax 85 A^R, Reax C-21^R, Marasperse CB^E, Polyfon H^R, Polyfon O^R, Polyfon T^E, Reax 84 A a Marasperse CBOS-3^E.

Příklad 4

složky	procenta	gramy
technický propachlor (96,6%)	46,4	100,0
PAPI ^R	3,5	7,5
35,8% HMDA	4,3	9,3
Reax 88 B ^R	0,9	2,0
voda	44,9	96,6
	100,0	215,4

Všechny výchozí materiály a mísicí nádoba Waring se udržují na teplotě 70 °C. 100,0 gramu technického propachloru (96,6%) obsahujícího 7,5 g PAPI^R se emulguje do 96,6 g vody obsahující 2,0 Reaxu 88 B^R, což je ligninsulfonát sodný za použití Waringova mí-

siče pracujícího za vysokých otáček. Do emulze se přidá 9,3 g 35,8% 1,6-hexamethyldiaminu se současným zpomalením míchání. Získají se mikrokapsle o průměru 1 až 60 mikrometrů, přičemž většina kapelek má průměr 1 až 20 mikrometrů.

Příklad 5

složky	procenta	gramy
technický butachlor (90%)	50,8	100,0
PAPI ^R	3,8	7,5
35,8% HMDA	4,7	9,3
Reax 88 B ^R	1,0	2,0
voda	39,7	77,9
	100,0	196,7

100,0 g technického butachloru (90%) obsahujícího 7,5 g PAPI^R (obě složky o teplotě místnosti) se emulguje do 152,4 g vody obsahující 2,0 g ligninsulfonátu sodného Reax 88 B^R jakožto emulgátoru za použití vysokých rychlostí míchání. Do emulze se přidá 9,3 g

35,8% 1,6-hexamethylendiaminu za současného snížení rychlosti míchání. Získají se kulovité nebo nepravidelně tvarované mikrokapsle o průměru 1 až 30 mikrometrů, přičemž většina mikrokapslí má průměr 1 až 20 mikrometrů.

Příklad 6

složky	procenta	gramy
technický alachlor (90%)	49,4	200,0
PAPI ^R	3,7	15,0
40% HMDA	4,1	16,7
Reax 88 B ^R	0,9	3,8
voda	37,7	152,4
ethylenglykol	4,2	17,1
	100,0	405,0

Postupuje se jako je popsáno v příkladu 2 s tou výjimkou, že se použije homogenizeru Ross Model 100 L Homogenizer kádinka se umístí do ledové lázně, takže teplota nevzroste nad 50 °C. Stále se rychle míchá. Míchá se 20 minut a pak se přidá 17,1 g e-

thylenglykolu těsně před plněním do lahví. Přibližně všechny vyrobené částice mají průměr menší než 45 mikrometrů; pouze stopy materiálu neprocházejí sítím 325 mesh (otvory maximálně 45 mikrometrů).

Příklad 7

složky	procenta	gramy
Technický alachlor (93 %)	45,5	200,0
PAPI-135 ^R	3,2	13,9
BHMTA (70%)	3,4	15,1
Reax 88 B ^R	0,9	4,0
chlorid sodný	9,3	41,0
voda	37,7	166,1
	100,0	440,1

200,0 g technického alachloru obsahujícího 13,9 g PAPI-135^R se emulguje do 166,1 g vody obsahující 4,0 g ligninsulfonátu sodného Reax 88 B^R. Všechny složky se udržují na teplotě 50 °C. Emulze se vytvoří za použití míchadla Waring pracujícího vysokou rychlostí. Do emulze se přidá 15,1 g bis-hexamethylentriaminu (BHMTA) se současným sni-

žením míchání. Po 20 minutách se přidá 41,0 g chloridu sodného a přípravek se plní do lahví. Vzniklé mikrokapsle jsou primárně kulovité s určitým počtem nepravidelně tvarovaných částic, přičemž mají průměr 1 až 15 mikrometrů. Většina mikrokapslí má průměr 1 až 10 mikrometrů.

Příklad 8

složky	procenta	gramy
technický alachlor (90%)	47,8	200,0
Mondur MR ^R	3,6	15,0
HMDA (40%)	4,0	16,7
Reax 88 B ^R	0,9	3,8
voda	39,6	165,4
ethylenglykol	4,1	17,1
	100,0	418,0

Do 165,4 g vody obsahující 3,8 g Reaxu 88 B^R (obě kapaliny se udržují na teplotě místnosti) se emulguje 200,0 g technického alachloru (90%) obsahujícího 15,0 g Monduru MR^R o teplotě 50 °C. Vytvoří se emulze za použití míchadla Waring pracujícího za vysoké rychlosti. Do emulze se přidá 16,7 g

1,6-hexamethylendiaminu (40%) se současným snížením rychlosti míchání. Po 20 minutách se přidá ethylenglykol. Získají se nepravidelně tvarované částice o průměru 1 až 20 mikrometrů, přičemž většina mikrokapslí má průměr 1 až 10 mikrometrů.

Příklad 9

složky	procenta	kilogramy
technický alachlor (90%)	49,4	45,4
PAPI ^R	3,7	3,4
HMDA (40%)	4,4	4,1
Reax 88 B ^R	0,9	0,9
voda	37,4	34,3
ethylenglykol	4,2	3,9
	100,0	92,0

Do sudu o obsahu 208 litrů se vnese 45,4 kilogramu technického alachloru (90%) při teplotě 60 °C a do alachloru se rozpustí 3,4 kilogramu PAPI^R za použití homogenizeru Ross Model ME-105 Homogenizer. 34,3 kg vody obsahující 0,9 kg Reaxu 88 B^R se přidá do sudu bez míchání. Pak se vytvoří emulze za použití homogenizeru Ross Homogenizer za

míchání. Do emulze se přidá 4,1 kg 40% 1,6-hexamethylendiaminu. Po 20 minutách se přidá 3,9 kg ethylenglykolu a přípravek se plní do obalů o obsahu jeden litr.

Většina kulových částic má poněkud nepravidelné tvary, přičemž vytvořené mikrokapsle mají průměr 1 až 60 mikrometrů a většina má průměr 1 až 20 mikrometrů.

Příklad 10

složky	procenta	gramy
technický alachlor (90%)	46,8	200,0
PAPI-135 ^R	1,6	7,0
HMDA (40%)	1,8	7,6
Reax 88 B ^R	0,9	3,8
voda	39,6	169,0
chlorid sodný	9,3	39,7
	100,0	427,1

Při způsobu podle tohoto příkladu mají všechny materiály kromě chloridu sodného a 40% 1,6-hexamethylendiaminu teplotu 50 stupňů Celsia. Do 169,0 g vody obsahující 3,8 g Reaxu 88 B^R emulguje se 200 g technického alachloru (90%) obsahujícího 7,0 g PAPI-135^R za použití míchadla Waring pracujícího za vysoké rychlosti. Do emulze se přidá 7,6 g 1,6-hexamethylendiaminu (40%) se současným snížením rychlosti míchání na mírné míchání. Po 20 minutách se přidá 39,7 gramu chloridu sodného k vyrovnání hustoty vodné fáze s fází obsahující suspendované

mikrokapsle. Získají se jak kulovité tak nepravidelně tvarované mikrokapsle o průměru 1 až 20 mikrokapslí s určitým podílem částic o průměru až do 80 mikrometrů.

Opakuje se způsob podle příkladu 10 za použití diethylentriaminu, triethylentetraminu, tetraethylenpentaminu a pentamethylenhexaminu jednotlivě a v kombinaci s hexamethylendiaminem. Směsi aminů a jejich koncentrace jsou popsány v tabulce I popřípadě se současným přidáním přídavné vody.

Tabulka I

40% 1,6-Hexamethyldiamin (g)	Diethylentriamin (g)	Voda (g)
16,4	0,1	0
15,8	0,22	0,7
15,0	0,43	1,3
12,5	1,1	3,1
8,4	2,2	6,1
0	4,3	13,4
Triethylamintetramin		
16,4	0,1	0
15,8	0,24	0,7
15,0	0,48	1,2
12,5	1,2	3,0
8,4	2,4	5,9
0	4,8	13,9
Tetraethylenpentamin		
16,4	0,1	0
15,8	0,26	0,6
15,0	0,52	1,2
12,5	1,3	2,9
8,4	2,6	5,7
0	5,2	11,5
Pentamethylenhexamin		
16,4	0,1	0
15,8	0,28	0,7
15,0	0,55	1,2
12,5	1,4	2,8
8,4	2,3	5,5
0	5,5	11,2

Příklad 11

Mikrokapsle se připravují způsobem popsaným v příkladu 10, s tou výjimkou, že se

množství PAPI^R a 40 % 1,6-hexamethyldiaminu mění, aby se vytvořilo 6 % a 30 % stěny kapsle se zřetelem na hmotnost enkapsulovaného herbicidu.

Gramy	% obsah stěny									
	6	7	8	9	10	11	12	15	20	30
Papíř	8,3	9,8	11,2	12,5	13,9	15,3	16,7	20,9	27,8	41,7
HMDA (40%)	9,1	10,6	12,1	13,6	15,0	16,6	18,2	22,8	30,0	45,3
Voda	166,6	164,5	161,5	159,0	156,7	154,2	151,4	142,8	132,1	125,4

Příklad 12

Složky	Procento	Gramy
monochlorbenzen	52,2	200,0
PAPI ^R	3,6	13,9
HMDA (40 %)	3,9	15,1
Reax 88 B ^R	1,0	4,0
voda	39,3	150,0
	100,0	383,0

Tento příklad objasňuje enkapsulaci organického rozpouštědla. Sled přidávání složek je tentýž, jako je popsáno v příkladu 1. Všechny stupně způsobu se provádějí při tep-

lotě místnosti. Používá se mísiče Waring k dosažení střední rychlosti otáček, které se změní na mírné otáčky po přidání diaminu. Průměr mikrokapslí je 1 až 15 mikrometrů.

Příklad 13

složky	procenta	gramy
alachlor (93%)	33,8	1 351,4
netribuzin (95%)	11,0	440,6
PAPI-135 ^R	3,1	124,6
HMDA 40%	3,4	135,3
Reax 88 B ^R	0,9	35,8
chlorid sodný	11,3	452,7
voda	36,5	1 459,6
	100,0	3 975,0

Do 1 459,6 g vody, obsahující 35,8 g lignin-sulfonátu sodného značky Reax 88 B^R jakožto emulgátoru, se emulguje roztok 1 351,4 g alachloru, 440,6 g metribuzinu a 124,6 g PAPI-135^R, přičemž všechny složky mají teplotu 50 °C. Vytvoří se emulze za použití Polytronu PT 1020 a disperzátoru Premier v

čtyřhranné nádobě. Do emulze se přidá 135,3 gramu 40% HMDA a bezprostředně na to se míchadlo Polytron zastaví. Po 10 minutách se v suspenzi rozpustí 452,7 g chloridu sodného a suspenze se pak plní do lahví. Průměr vzniklých kulovitých mikrokapslí je 1 až 10 mikrometrů.

Příklad 14

Složky	Procenta	Gramy
alachlor (93%)	32,0	1 254,4
linuron (92%)	12,0	469,2
PAPI-135 ^R	3,1	119,8
HMDA 40%	3,3	130,1
Reax 88 B ^R	0,9	34,5
chlorid sodný	11,8	460,0
voda	36,9	1 446,4
	100,0	3 914,4

Podmínky přípravy jsou stejné jako podle pří. 12. Získají se kulovité mikrokapsle o průměru 1 až 10 mikrometrů.

Příklad 15

Složky	Procenta	Gramy
parathion (98,5%)	38,8	200,0
PAPI-135 ^R	2,7	13,9
HMDA 40%	2,9	15,1
Reax 88 B ^R	1,7	8,6
dusičnan sodný	17,7	91,1
voda	36,2	187,0
	100,0	515,7

Do 187,0 g vody obsahující 8,6 g ligninsulfonátu sodného značky Reax 88 B^R se emulguje 200,0 g parathionu obsahujícího 13,9 g PAPI-135^R v rozpuštěné formě; všechny složky mají teplotu 50 °C. Vytvoří se emulze v míšiči Waring za použití Polytronu PT 1020 k dosažení míchání. Do emulze se přidá 15,1

gramů 40% 1,6-hexamethyldiaminu a Polytron se zastaví. Po 5 minutách se přidá 91,1 g dusičnanu sodného do suspenze a rozpustí se v suspenzi za použití míchadla k mírnému míchání. Získají se mikrokapsle kulovitěho tvaru o průměru 1 až 10 mikrometrů.

Příklad 16

Složky	Procenta	Gramy
2'-t-butyl-2-chlor-N-methoxymethyl-6'-methylacetanilid (93%)	45,75	304,00
PAPI 135 ^R	3,20	21,22
HMDA (43,26%)	3,20	21,22
Reax 88 B ^R	0,98	6,50
voda	38,77	257,66
chlorid sodný	8,11	53,92
	100,00	664,52

Obecně se postupuje jako podle příkladu 1. Teplota reakční směsi se udržuje na 50 °C. Emulguje se 304,0 g acetanilidové herbicidně účinné látky (93%, technické) obsahující 21,22 g PAPI-135^R do 257,66 g vody obsahující 6,50 g ligninsulfonátu Reax 88 B^R za použití míchadla pracujícího za střední rychlosti a dalšího míchadla pracujícího za maximál-

ní rychlosti. Za 20 sekund po vytvoření emulze se přidá 21,22 HMDA současně za vyloučení stříhu. Po 5 minutách se přidá 53,92 g chloridu sodného a rozpustí se za použití míchadla. Vytvoří se kuličky o průměru 4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 17

Složky	Procenta	Gramy
2-chlor-N-(ethoxymethyl)-6'-ethyl-o-acetotoluidid (95,3%)	44,98	303,00
PAPI-135 ^R	3,14	21,15
HMDA (43,26%)	3,14	21,15
Reax 88 B ^R	0,96	6,48
voda	39,89	268,71
chlorid sodný	7,88	53,12
	100,00	673,61

Postupuje se způsobem podle příkladu 1, pracuje se však za teploty místnosti. Většina rovnoměrných kulovitých mikrokapslí má

průměr 4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 18

Složky	Procenta	Gramy
1-(1-cyklohexen-1-yl)-3-(2-fluorfenyl)-1-methylmočovina (95%)	44,03	304,00
PAPI 135 ^R	3,07	21,22
HMDA (43,26%)	3,07	21,22
Reax 88 B ^R	0,94	6,50
voda	39,14	270,24
chlorid sodný	9,74	67,24
	100,00	690,42

Postupuje se za reakčních podmínek podle příkladu 1. Většina mikrokapslí má průměr

4 až 15 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 19

Složky	Procenta	Gramy
2-chlor-4-(trifluormethyl-,/fe-nylmethyl)ester 5-thiazol-karboxylové kyseliny (98%)	39,08	304,00
PAPI 135 ^R	2,73	21,22
HMDA (43,26%)	2,73	21,22
Reax 88 B ^R	0,84	6,50
voda	41,49	322,77
chlorid sodný	13,14	102,20
	100,00	777,91

Reakční podmínky jsou stejné jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že výchozí látky mají teplotu 60 °C. Většina kulovitých mik-

rokapslí má průměr 4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 20

Složky	Procenta	Gramy
α -chlor-N-(2-methoxy-6-methylfenyl)-N-(1-methylethoxymethyl)acetamid (93%)	51,53	2 063,0
PAPI 135 ^R	3,58	143,4
HMDA (40,0%)	3,89	155,8
Reax 88 B ^R	1,03	41,3
voda	39,00	1 561,2
chlorid sodný	0,96	38,5
	100,0	4 003,2

Reakční podmínky jsou stejné jako podle příkladu 1, použije se však nádoby z nereza-vějící oceli se čtvercovým průřezem. Získa-

jí se mikrokapsle kulovitěho tvaru o průměru 1 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 21

Složky	Procenta	Gramy
α -chlor-N-(ethoxymethyl)-N-[2-methyl-6-(trifluormethyl)fenyl]acetamid (92,4%)	42,58	266,66
PAPI 135 ^R	2,97	18,61
HMDA (43,26%)	2,97	18,61
Reax 88 B ^R	0,85	5,33
voda	37,97	237,73
chlorid sodný	12,65	79,24
	100,00	626,18

Reakční podmínky jsou stejné jako podle příkladu 1. Získají se kulovité mikrokapsle

o průměru 4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 22

Složky	Procenta	Gramy
α -chlor-N-methyl-N-[2-methyl-6-(3-methylbutoxy)-fenyl]acetamid (92,5%)	46,83	222,50
PAPI 135 ^R	3,27	15,53
HMDA (43,26%)	3,27	15,63
Reax 88 B ^R	1,00	4,76
voda	39,02	185,40
chlorid sodný	6,60	31,38
	100,00	475,10

Reakční podmínky jsou stejné jako podle příkladu 1, avšak všechny reakční složky mají teplotu místnosti. Většina kulovitých

mikrokapslí má průměr 4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 23

Složky	Procenta	Gramy
α -chlor-N-methyl-N-(2-methyl-6-propoxyfenyl)acetamid (96,2%)	44,11	225,00
PAPI 135 ^R	3,08	15,71
HMDA (43,26%)	3,08	15,71
Reax 88 B ^R	0,94	4,81
voda	40,14	204,74
chlorid sodný	8,65	44,12
	100,00	510,09

Podmínky jsou stejné jako podle příkladu 1. Většina kulovitých mikrokapslí má průměr

4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 24

Složky	Procenta	Gramy
N-(2-butoxy-6-methylfenyl)- α -chlor-N-(methyl)acetamid (92,2%)	47,93	225,00
PAPI 135 ^R	3,35	15,71
HMDA (43,26%)	3,35	15,71
Reax 88 B ^R	1,02	4,81
voda	39,31	184,54
chlorid sodný	5,04	23,68
	100,00	469,45

Pracovní podmínky jsou stejné jako podle příkladu 1, všechny složky mají však teplotu místnosti. Většina kulovitých mikrokapslí

má průměr 4 až 10 mikrometrů. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 25

Složky	Procenta	Gramy
isobutylester (2,4-dichlor-fenoxy)octové kyseliny (76,4% kyselina)	50,96	200,00
PAPI 135 ^R	3,56	13,96
HMDA (43,26%)	3,56	13,96
Reax 88 B ^R	1,09	4,28
voda	29,04	113,96
chlorid sodný	10,72	42,06
chlorid vápenatý	1,07	4,21
	100,00	392,43

Tento příklad dokládá enkapsulaci organické kyseliny (2,4-D), která může být buď rozpustná ve vodě reakcí s aminy nebo s

minerálními kationty nebo nerozpustná ve vodě reakcí s organickými estery. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 26

Složky	Procenta	Gramy
alachlor (92,4%)	30,22	120,88
propachlor (95,0%)	14,70	58,80
PAPI 135 ^R	3,10	12,40
HMDA (43,26%)	3,10	12,40
Reax 88 B ^R	1,00	4,00
voda	38,58	154,32
chlorid sodný	9,30	37,20
	100,00	400,00

Reakční podmínky jsou naprosto stejné jako podle příkladu 1, jediné se používá jiného míchadla pracujícího za vysokého stříhu.

Po přidání diaminu se rychlost stříhu sníží. Teplota výchozích látek je 60 °C. Prostředek je v průběhu doby stálý.

Příklad 27

Složky	Procenta	Gramy
alachlor (92,4%)	17,40	70,47
propachlor (95,0%)	28,25	114,41
xylen	6,20	25,11
PAPI 135 ^R	3,61	14,58
HMDA (43,26%)	3,61	14,58
Reax 88 B ^R	1,00	
voda	33,73	136,61
chlorid sodný	6,20	25,11
	100,00	405,00

Všechny podmínky jsou stejné jako při způsobu podle příkladu 26. Prostředek je v průběhu doby stálý. Nepozoruje se žádný zápach rozpouštědla.

rostlinám enkapsulovaného alachloru je podobná jako neenkapsulovaného alachloru, přičemž mikroenkapsulovaný alachlor má větší stupeň neškodnosti k bavlně než neenkapsulovaný alachlor.

Příklad 28

Porovnání herbicidní aktivity alachloru enkapsulovaného způsobem podle vynálezu s neenkapsulovaným alachlorem ukazuje, že obecně enkapsulovaný alachlor má porovnatelnou aktivitu proti trávě a širokolistým plevelným rostlinám. Neškodnost ke kulturním

V tabulce II jsou shrnuty výsledky zkoušek působnosti na tři plevelné rostliny po aplikaci enkapsulovaného alachloru a neenkapsulovaného alachloru při použití tří dávek. V tabulce II jsou výsledky zkoušek, které byly provedeny v Brazílii za použití v zemědělství běžných postupů.

Příklad 29

Ježatka kuří noha, merlík, ostrice, rosička a psárka se nasejí do hliníkových mís o rozměru 24,1 cm × 13,9 cm. Alachlor ve formě obchodně dostupného emulgovatelného koncentrátu společnosti Monsanto Company obchodního názvu Lasso^R a mikroenkapsulovaný technický alachlor se nanese do dvojice mís vždy v různých dávkách. Jak enkapsulovaný tak neenkapsulovaný alachlor se nanáší pásovým rozstřikovačem za použití vody jakožto nosiče. Dva týdny po ošetření se vizuálně stanoví procento inhibice růstu a zaznamená se. Mísy se pak nechají zaschnout a povrchová vegetace se odstraní. Pak se odstraní vrchní část půdy do hloubky

1,27 cm z každé mísy, mísy se znova osijí a původních 1,27 cm půdy se vrátí do každé mísy na její povrch. Nepoužije se žádného přídavného herbicidu. Dva týdny po tomto druhém osetí se provede druhé odečtení. Přesetí se opakuje v dalším cyklu za dávek 1,12, 0,56 a 0,28 kg/hektar. Ke zlepšení výtěžku ve třetím cyklu se do každé mísy přidá 10 ml standardního živného roztoku. Konečné pozorování se provede za 48 dní po počátečním ošetření, to znamená přibližně 7 týdnů po ošetření. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III a vyplývá z nich, že enkapsulovaný alachlor má delší životnost v půdě než neenkapsulovaný alachlor, jestliže se jich používá ve stejných dávkách.

Tabulka III

Herbicid	Dávka kg/ha	Ježatka kuří noha						Merlík		Procento inhibice růstu (týdny po ošetření)						Psárka				
		2			4			7			4	Ostřice			Rosička			2	4	7
		2	4	7	2	4	7	2	4	7		2	4	7						
Alachlor	1,12	100	70	0	98	0	0	20	0	50	0	0	100	60	0	99	85	0		
Alachlor	0,56	100	35	0	95	0	0	0	0	50	0	0	100	35	0	90	50	0		
Alachlor	0,28	100	0	0	90	0	0	0	0	0	0	0	99	0	0	80	20	0		
Alachlor	0,14	100	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	95	0	0	75	0	0		
Alachlor	0,07	100	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	90	0	0	70	0	0		
Alachlor	0,035	95	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	85	0	0	70	0	0		
Alachlor	0,0175	80	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	40	0	0		
Alachlor	0,0087	50	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	30	0	0		
Alachlor																				
enkapsulovaný	1,12	100	85	40	98	0	0	50	0	20	40	80	100	85	30	95	95	70		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,56	98	70	0	85	0	0	40	0	20	10	20	99	85	0	95	98	25		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,28	85	65	0	85	0	0	15	0	30	5	0	85	75	0	80	95	0		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,14	30	35	0	90	0	0	0	0	0	0	0	60	40	0	40	10	0		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,07	0	30	0	85	0	0	0	0	0	0	0	30	30	0	0	10	0		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,035	0	5	0	70	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	10	0		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,0175	0	0	0	65	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0		
Alachlor																				
enkapsulovaný	0,0087	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0		

249110

Příklad 30

Herbicidní aktivita mikroenkapsulovaného a neenkapsulovaného triallatu se porovnává, la se zřetelem na divoký oves a na plevelnou travu v pšeničných polích na třech různých místech Evropy. Výsledky, shrnuté v tabulce IV, ukazují že enkapsulovaný triallat má srovnatelnou herbicidní aktivitu jako ne-

enkapsulovaný triallat se zřetelem na divoký oves a na plevelnou travu. Enkapsulovaný triallat je stejně dobrý nebo lepší z hlediska ochrany pšenice než neenkapsulovaný triallat. Výsledky v tabulce IV se vztahují na ošetření vodnou suspenzí mikroenkapsulovaného a neenkapsulovaného triallatu ve formě postřiku běžným způsobem používaným v zemědělství.

Tabulka IV

Herbicid nanášený postřikem	Dávka kg/ha	Procento inhibice	
		Divoký oves	Plevelná tráva
triallat	1,5	57	—
triallat	1,5	17	26
triallat	1,5	23	0
triallat	2,25	70	—
triallat	2,25	37	40
triallat	2,25	24	34
Enkapsulovaný triallat	1,5	77	—
Enkapsulovaný triallat	1,5	77	26
Enkapsulovaný triallat	1,5	24	22
Enkapsulovaný triallat	2,5	85	—
Enkapsulovaný triallat	2,5	85	39
Enkapsulovaný triallat	2,5	62	40

Kromě shora popsaných výhod mikroenkapsulované herbicidy a pesticidy mohou mít obecně další přednosti před běžnými herbicidními a pesticidními přípravky. Tak například mikroenkapsulované herbicidní přípravky podle vynálezu mohou mít sníženou toxicitu se zřetelem na savce a prodlouženou herbicidní aktivitu. V případech, kdy jsou problémy s těkavostí herbicidu, může mikroenkapsulace snižovat ztráty odpařením a tak předcházet snižování herbicidní aktivity způsobovanému těmito ztrátami odpařením. Mikroenkapsulované herbicidní přípravky mohou být v některých případech méně fyto toxické ke kulturním rostlinám, čímž podporují bezpečnost herbicidního prostředku se zřetelem na tyto některé kulturní rostliny. Mikroenkapsulace může také chránit herbicidy před odbouráním vlivem prostředí, snižuje vyluhování herbicidů do půdy a prodlužuje nebo zvyšuje životnost herbicidu. Zjišťuje se, že mikroenkapsulace herbicidních přípravků má některé výhody, pro které jsou mikroenkapsulované herbicidní přípravky žádoucí a příznivou alternativou běžných herbicidních prostředků.

Vynález se proto také týká herbicidních prostředků, které sestávají v podstatě z vodné suspenze mikrokapslí obsahujících herbicid obklopený polymočovinou stěnou.

Herbicidy shora popsaného typu jsou zvláště vhodné pro takové účinné látky, jako jsou acetanilid a thiolkarbamát a obzvláště jsou vhodné pro alachlor, butachlor, propachlor a triallat jakožto herbicidně účinnou látku. Koncentrace herbicidu a v takovém přípravku má být asi 480 až asi 700 g/l a zvláště asi 480 až asi 600 g/l.

Enkapsulací polymočovinová stěna je reakčním produktem polymethylenpolyfenylisokyanátu a polyfunkčního aminu shora popsaného typu. Koncentrace polymethylenpolyfenylisokyanátu je 3,6 až 21,0 % se zřetelem na hmotnost herbicidu v přípravku a koncentrace polyfunkčního aminu je 1,5 až 9,0 % se zřetelem na hmotnost herbicidu v přípravku.

Kromě mikrokapslí vodný roztok obsahuje ještě jako emulgátor ligninsulfonát shora popsaného typu a popřípadě další složky přípravku, jako jsou prostředky proti zmrznutí, dispergátory, soli, biocidy a jako jsou podobné přísady. Koncentrace ligninsulfonátového emulgátoru je asi 0,5 až asi 15 % hmotnostních se zřetelem na hmotnost herbicidu obsaženého v přípravku.

Vynález není omezen na popsané zvláštní případy provedení, které ho toliko objasňují.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob enkapsulace s vodou nemísitelné látky, v níž se rozpouští polymethylenpolyfenylisokyanát a která je s tímto polymethylenpolyfenylisokyanátem nereaktivní, vybrané ze souboru zahrnujícího kapalinu, olej, roztavenou pevnou látku a látku rozpuštěnou v rozpouštědle, do polyurethanových stěn, tím, že se připraví vodná kapalná fáze obsahující jako emulgátor ligninsulfonát sodný, draselný, hořečnatý, vápenatý nebo amonný, do této vodné fáze se disperguje s vodou nemísitelná kapalná fáze sestávající z polymethylenpolyfenylisokyanátu rozpuštěného v látce nemísitelné s vodou, do vzniklé disperze kapek s vodou nemísitelné fáze ve vodné kapalné fázi se přidává za míchání polyfunkční amin ze souboru zahrnujícího hexamethyldiamin,

bis-hexamethylenetriamin, diethylenetriamin, triethylen-tetraamin, tetraethylenpentamin a pentamethylenhexamin a nechá se reagovat s polymethylenpolyfenylisokyanátem až do vytvoření polymočovinových stěn kolem kapek s vodou nemísitelné látky, přičemž koncentrace s vodou nemísitelné látky je 480 až 700 g/l a hmotnostní množství, vztaženo vždy na s vodou nemísitelnou látku, je v případě polymethylenpolyfenylisokyanátu 3,5 až 21 %, v případě polyfunkčního aminu 1,5 až 9,0 %, v případě emulgátoru 0,5 až 15,0 procenta, a reakční teplota se udržuje nad teplotou tání s vodou nemísitelné látky, avšak vždy pod 80 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se připravují mikrokapsle o průměru 1 až 50 mikrometrů.