



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **331666**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01F 17/00 (2006.01)

B01J 13/16 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20035487	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.06.10 PCT/GB2002/02744
(22)	Inng.dag	2003.12.10	(85)	Videreføringsdag	2003.12.10
(24)	Løpedag	2002.06.10	(30)	Prioritet	2001.06.11, GB, 0114197
(41)	Alm.tilgj	2004.02.10			
(45)	Meddelt	2012.02.20			
(73)	Innehaver	Syngenta Limited, Syngenta European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, GB-GU27YH GUILDFORD, SURREY, Storbritannia			
(72)	Oppfinner	Herbert Benson Scher, c/o Zeneca Ag Products, Western Research Center, Richmond, CA 94804, USA Alexander Mark Heming, c/o Syngenta Ltd, Jealott's Hill Research Station, GB-RG426EY BERKSHIRE, Storbritannia Patrick Joseph Mulqueen, c/o Syngenta Ltd, Jealott's Hill Research Station, GB-RG426EY BERKSHIRE, Storbritannia Ian Malcolm Shirley, c/o Syngenta Ltd, Jealott's Hill Research Station, Berkshire RG42 6EY, England, Storbritannia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Anvendelse av reaktive polymere surfaktanter ved dannelse av emulsjoner			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 97/24179 A1, WO 00/20520 A1, US 4977059 A			
(57)	Sammendrag				

Reaktive polymere surfaktanter beskrives samt anvendelse derav i fremgangsmåter for fremstilling av mikrokapsler og for stabilisering av emulsjoner. Surfaktantene er tilfeldige podede-polymerer eller blokk-kopolymerer som inneholder både hydrofobe og hydrofile enheter, og hvor den hydrofobe enheten omfatter en hydrofil tverrbindende enhet som reagerer med (a) en veggdannende bestanddel i en mikroinnkapslingsprosess, eller (b) en bestanddel i den disperse fase av en emulsjon.

Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåter for fremstilling av olje-i-vann emulsjoner ved anvendelse av reaktive polymere surfaktanter og anvendelse av reaktive polymere surfaktanter ved dannelse av emulsjoner i fremgangsmåter for å fremstille mikroinnkapslede produkter.

5 De reaktive polymere surfaktantene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse (og som her også angis som polymere stabilisatorer) har generelt tre andeler – en hydrofil andel, en hydrofob andel og en andel som besitter en reaktiv eller tverrbindende egenskap med hensyn til en monomer- eller prepolymer-substans, eller med hensyn til en valgt bestanddel i den dispergerte fasen av emulsjonen. Når disse surfaktanter anvendes med en diskontinuerlig fase dispergert i en hovedsakelig vandig kontinuerlig fase, så adsorberes den hydrofobe andelen sterkt til overflaten av den diskontinuerlige fasen mens den hydrofile andelen forbinder seg sterkt med den vandige fasen, hvilket gir den diskontinuerlige fasen kolloidal stabilitet. De tverrbindende andelene gjør at surfaktanten blir reagert med eller bundet til monomeren eller polymeren eller en annen bestanddel som nevnt i det foregående, mens de kolloide stabiliserende andelene av surfaktanten tilveiebringer overflateaktive egenskaper til den således kombinerte surfaktant/monomer eller polymer. Emulsjoner laget i samsvar med oppfinnelsen kan anvendes for mange forskjellige formål, inkludert formulering av agrokjemiske aktive bestanddeler. Som det vil bli beskrevet i det følgende, tilveiebringer surfaktantene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse også et lignende kombinerende/overflateaktivt trekk når de anvendes med emulsjoner som anvendes for å fremstille mikroinnkapslede produkter.

25 Surfaktantene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse velges fra visse tilfeldige pode-kopolymerer og visse blokk-kopolymerer. Det skal bemerkes at de tilfeldige pode-kopolymerene og blokk-kopolymerene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse i seg selv er surfaktanter som så bindes på emulsjonsgrenseflaten ved reaksjon av den tverrbindende andelen.

Emulsjoner er viktige landbruksformuleringstyper, f.eks. som olje-i-vann-emulsjoner (EW 'er) eller som komponenter i suspo-emulsjoner (SE'er) som innbefatter en EW og et suspensjonskonsentrat (SC). Emulsjoner kan bli ustabile av mange ulike årsaker, og kan koalescere, flokkulere eller sedimentere. Slike fenomener er uønskelige, og kan komplisere eller forhindre anvendelse av formuleringen. Det har således blitt nedlagt mye anstrengelser mht. å forstå hvordan det kan tilveiebringes stabilitet ved hjelp av metoder så som densitetstilpasning,

produsering av smale partikkelstørrelsesfordelinger for å begrense Ostwald-modning (Ostwald ripening) og ved å anvende de optimale surfaktanter og kolloidstabilisatorer. Ostwald-modning av emulsjoner kan fremmes ved hjelp av surfaktanter som kan transportere oljen fra dråpe til dråpe gjennom den kontinuerlige fasen, f.eks. i miceller. Ostwald-modning kan forebygges eller undertrykkes ved hjelp av surfaktanter som ikke danner slike bærere eller som er festet til emulsjonsgrenseflaten.

Konvensjonelle emulsjonssurfaktanter som adsorberes fysisk ved grenseflaten mellom den diskontinuerlige og kontinuerlige fasen kan forskyves ved konkurrerende desorpsjon av andre surfaktanter som kan settes til formuleringen eller ved betingelser som belaster formuleringen, f.eks. temperaturcyklisering og elektrolyttkonsentrasjon.

Vi har funnet at stabiliteten for emulsjoner kan forbedres der hvor surfaktantene er festet til emulsjonsgrenseflaten i samsvar med foreliggende oppfinnelse. Skumming elimineres også når det ikke finnes noen frie surfaktanter i den kontinuerlige fase.

Mikroinnkapsling er en velkjent teknikk som anvendes for å fremstille faste partikler hvor det innelukket i dem er en kjerne som innbefatter væske og/eller faste materialer avledet fra en dispergert flytende emulsjonsfase. De flytende kjernematerialer kan således selv være væsker, eller væsker som inneholder faststoffer oppløst eller suspendert i dem. Avhengig av designet av mikrokapselen vil det innelukkede materialet frigis enten på en langsom regulert måte eller med en hurtig frigivning. Det finnes en rekke velkjente teknikker for å konstruere innholdet av og naturen til polymerveggen i mikrokapselen for å oppnå disse ønskelige resultatene. Innenfor landbruk anvendes slike mikrokapsler med pesticider så som ugressdrepere, insektdrepende midler, fungicider og baktericider, med plantevekstregulatorer og med gjødningsmidler. Ikke-landbruksanvendelser omfatter innkapslede fargestoffer, blekk, medisinske preparater, smaksstoffer og luktstoffer hvor det innkapslede medium er nærværende som en flytende kjerne.

Materialene som anvendes for å danne veggene i mikrokapslene er typisk harpiksmellomprodukter eller monomerer. Forskjellige prosesser for mikroinnkapslingsmateriale er blitt utviklet og beskrevet i tidligere teknikk. Disse prosessene kan deles i tre brede kategorier – fysikalske metoder, faseadskillings- og grenseflatereaksjonsmetoder. Faseadskillings- og grenseflatereaksjonsmetoder

går vanligvis via dannelsen av en emulsjon, og er derfor av spesiell relevans for prosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse.

I én prosess i faseadskillingskategorien dannes mikrokapsler ved at kjerne- materialet emulgeres eller dispergeres i en ublandbar kontinuerlig fase hvor vegg- materialet er løst opp og deretter tilveiebringes fysisk adskilling fra den kontinuer-
5 lige fasen, f.eks. ved coacervation, og avsetning rundt kjernepartiklene. I grense- flatereaksjonskategorien emulgeres eller dispergeres kjernematerialet i en ubland- bar kontinuerlig fase; hvorefter det fremkalles at en grenseflatepolymerisasjonsre- aksjon finner sted på overflaten av kjernepartiklene, og det dannes mikrokapsler.

10 Metoder for grenseflatepolymerisasjonsreaksjon har vist seg å være de prosessene som er mest egnet for anvendelse i landbruksindustrien for mikroinn- kapslingen av pesticider. Det er forskjellige typer av grenseflatereaksjonsteknik- ker. I én type mikroinnkapslingsprosess med grenseflatekondensasjonspolymeri- sasjon bringes monomerer fra både oljen og den vandige fasen sammen ved
15 olje/vann-grenseflaten hvor de reagerer ved kondensasjon for å danne mikrokap- selveggen. I en annen type polymerisasjonsreaksjon, *in situ*-grenseflatekondensa- sjonspolymerisasjonsreaksjonen, så befinner alle de veggdannende monomerene eller prepolymerene seg i oljefasen. Oljen dispergeres deretter i en kontinuerlig vandig fase som innbefatter vann og et overflateaktivt middel. Den organiske
20 fasen dispergeres som adskilte dråper i hele den vandige fasen ved hjelp av emulgering, idet en grenseflate mellom de adskilte dråpene i den organiske fasen og den omgivende kontinuerlige vannfaseløsningen dannes. *In situ*-kondensasjon av de veggdannende materialene og herding av polymerene ved grenseflaten av den organisk-vandige fasen kan settes i gang ved å varme emulsjonen opp til en
25 temperatur fra ca. 20°C til ca. 100°C, eventuelt med regulering av pH-verdien. Oppvarmingen finner sted i en tilstrekkelig tidsperiode til i vesentlig grad å fullføre *in situ*-kondensasjon av de veggdannende monomerene eller prepolymerene for å omdanne de organiske dråpene til kapsler bestående av faste permeable poly- merskall som omgir de organiske kjernematerialene.

30 Én type mikrokapsel fremstilt ved *in situ*-kondensasjon og kjent innenfor fagområdet er eksemplifisert i US-patenter 4 956 129 og 5 332 584. Disse mikrokapslene, vanligvis betegnet som "aminoplast"-mikrokapsler, fremstilles ved selv-kondensasjonen av foretrede urea/formaldehydharpikser eller prepolymerer hvor fra ca. 50 til ca. 98% av metylolgruppene er blitt foretret med en C₄-C₁₀
35 alkohol (fortrinnsvis n-butanol). Prepolymer settes til eller er inkludert i den

organiske fasen av en olje/vann-emulsjon. Selv-kondensasjon av prepolymeren finner sted under virkning av varme ved lav pH.

For å danne mikrokapslene heves temperaturen for emulsjonen til en verdi på fra ca. 20°C til ca. 90°C, fortrinnsvis fra ca. 40°C til ca. 90°C, mest foretrukket fra ca. 40°C til ca. 60°C. Avhengig av systemet kan pH-verdien justeres til et passende nivå. For formålet med foreliggende oppfinnelse er en pH på ca. 2 hensiktsmessig.

En annen type mikrokapsel fremstilt ved *in situ*-kondensasjon og beskrevet i US-patent 4 285 720 er en polyureamikrokapsel som omfatter anvendelse av minst ett polyisocyanat så som polymetylenpolyfenylenisocyanat (PMPPI) og/eller tolylendiisocyanat (TDI) som det veggdannende materialet. I prosessen som beskrives i dette patentet settes den veggdannende reaksjonen i gang ved å varme opp emulsjonen til en forhøyet temperatur og på dette punktet hydrolyseres isocyanatgruppene ved olje/vann-grenseflaten slik at det dannes aminer, som deretter reagerer med ikke-hydrolyserte isocyanatgrupper slik at polyurea-mikrokapselveggen dannes.

I en annen type grenseflatepolymerisasjonsprosess, som nevnt i det foregående, inneholder både de organiske og vandige fasene av emulsjonen veggdannende materialer. En slik prosess er beskrevet f.eks. i US-patent 4 280 833 hvor et isocyanat så som PMPPI befinner seg i den organiske fasen og et reaktivt amin så som heksametylendiamin befinner seg i den vandige fasen. De to veggdannende materialene reagerer ved grenseflaten mellom de to fasene slik at det produseres et polyurea-mikrokapselskall som inneholder eller omslutter materialer som skal innkapsles, og som selv befinner seg i den organiske fasen av emulsjonen.

I de fleste mikroinnkapslingsprosessene av denne type anvendes ytre surfaktanter og/eller andre overflateaktive midler så som emulgatorer eller kolloide stabilisatorer. Disse materialene anvendes faktisk i både prosessene for fremstilling av mikrokapslene og i resulterende formuleringer av dem eller som fremstilles av dem. Emulgatoren tjener til å redusere overflatespenningen mellom oljen og de vandige fasene mens den kolloide stabilisatoren tjener til å sikre at partiklene holdes fra hverandre. I emulgeringsprosessen reguleres dråpestørrelsen stort sett ved graden av påført skjærkraft og den type og mengde av emulgator som anvendes. Dersom det er betydelig grad av konkurranse mellom emulgatoren og den kolloide stabilisatoren når det gjelder adsorpsjon til oljedråpene så kan den

kolloide stabilisatoren fortrenses, noe som fører til dråpekoalescens. Etter kapseldannelse så må generelt den samme kolloide stabilisatoren stabilisere en fast partikkel som har egenskaper som er forskjellig fra egenskapene til utgangsolje-
dråpen. Dersom den kolloide stabilisatoren fortrenses fra kapseloverflaten, så kan
5 kapslene på ikke-reversibel måte agglomerere. Noen beskyttende kolloider er beskrevet f.eks. i US-patenter 4 448 929 og 4 456 569, sammen med patentskriftene nevnt i det foregående som beskriver mikroinnkapslingsprosesser. På liknende måte er overflateaktive midler nødvendige i formuleringer som er laget av mikrokapslene. For eksempel er produktene av typiske mikroinnkapslingsprosesser suspensjoner av mikrokapslene i den vandige fasen (generelt betegnet
10 "kapselsuspensjoner"). I enkelte tilfeller vil kapselsuspensjonen bli pakket og solgt som den er. Dette krever imidlertid lagring og transportering av betydelige mengder av vann eller annen væske. En annen teknikk er derfor å fremstille et tørket mikrokapselprodukt (f.eks. ved spraytørking eller filmtørking av kapselsuspensjonen), og så selge det tørkede produktet, enten som et pulver eller i en annen fast
15 form, så som tabletter, ekstruderte granuler, etc. I alle disse tilfellene er det tørkede produktet utviklet slik at det skal blandes med vann for å danne en spraybar suspensjon av mikrokapslene. For å sikre at den spraybare suspensjonen (enten den er fremstilt fra et pulver, granuler eller annen form for mikrokapsel) er relativt ensartet slik at det tilveiebringes et produkt som når det sprayeres har en i hovedsak ensartet effektivitet, er det nødvendig at mikrokapslene er godt dispergerbare i vann. Inkluderingen av overflateaktive midler i produktet slik det selges, eller tilsetning av overflateaktive midler til spraytanken eller annen sprayutstyr er ofte
20 nødvendig for å oppfylle dette formålet.

25 På alle de ovennevnte områdene hvor det benyttes overflateaktive midler kan det oppstå visse mangler eller ulemper. Noe som er typisk er at et overflateaktivt middel kan løsrive seg fra partiklene som den er ment samvirke med. Dette kan forekomme i emulsjon eller ved emulsjonsdannelse, eller i produksjonen eller formuleringen av mikrokapsler. I slike tilfeller synker eller tapes surfaktantenes
30 effektivitet eller fordi den ensartede partikkelstørrelse eller partikkeldispergerbarhet ikke ble oppnådd.

Egenskapene for disse surfaktantmaterialene bestemmes ut fra sammensetningen og mengden av hydrofobe og hydrofile komponenter derav. Dersom formuleringen omfatter en diskontinuerlig oljefase dispergert i en vandig kontinuerlig fase, så må de hydrofobe komponentene i de overflateaktive midlene
35

adsorbere sterkt til overflaten av den diskontinuerlige fasen, mens de hydrofile komponentene i de overflateaktive midlene må tilveiebringe kolloidal stabilitet, hvorved det forhindres at den diskontinuerlige fasen agglomererer.

Sammensetningene og fremgangsmåtene for fremstilling av polymere surfaktanter er mange og forskjellige. En oversikt over slike materialer er gitt i teksten av Piirma: *Polymeric Surfactants*, Surfactant Science Series 42, (Marcel Dekker, New York, 1992). De to hovedkategoriene av polymere surfaktanter er de som fremstilles som hydrofile/hydrofobe blokker og de som fremstilles som kammer (combs) med hydrofile armer festet til en hydrofob ryggrad og omvendt. Slike hydrofobe/hydrofile polymerer har blitt betegnet som "amfipatiske" eller "amfifile". Adsorpsjon til den diskontinuerlige fasen maksimeres der hvor surfaktantene har liten eller ingen tilbøyelighet til å danne miceller i den kontinuerlige fasen.

Generelt kan polymere surfaktanter lages ved modifisering av tidligere fremstilte polymerer eller ved polymerisasjon i et enkelt trinn eller på trinnvis måte. For eksempel kan blokk-kopolymerer lages ved (i) regulert trinnvis polymerisasjon av først hydrofobe og deretter hydrofile monomerer, eller det omvendte av denne prosessen, eller ved (ii) å koble sammen pre-dannede hydrofobe og hydrofile materialer med egnet molekylvekt. Pode-kopolymerer kan lages ved (i) pode-polymerisasjon av hydrofile monomerer eller makromonomerer til en hydrofob ryggrad, eller det omvendte av prosessen, eller ved (ii) kjemisk omdannelse av egnede monomerer som har blitt ko-polymerisert med monomerer med hydrofob eller hydrofil ryggrad. Polymerer med lignende surfaktantegenskaper som de til pode-kopolymerer kan lages ved tilfeldig kopolymerisering av hydrofile og hydrofobe monomerer eller hydrofile makromerer og hydrofobe makromerer.

Den foretrukne preparative metode for enhver gitt sammensetning vil være avhengig av naturen og egenskapene til utgangsmaterialene. For eksempel kan reaktivitetsforholdene mellom enkelte monomerer begrense mengden av en hydrofil monomer som kan radikal-kopolymeriseres med hydrofobe monomerer.

Selv om ikke-reaktive surfaktanter/emulgatorer og kolloide stabilisatorer er svært vanlig anvendt, så har formuleringer laget av disse materialene iblant ulemper. For eksempel adsorberes disse 'konvensjonelle' materialene til grenseflaten av den diskontinuerlige fasen ganske enkelt ved fysiske adhesiv krefter og kan, under visse omstendigheter, desorberes, hvilket resulterer i ustabilitet for kolloidet. Surfaktanter som kan danne miceller kan hjelpe til med transporten av materiale fra den kolloide til den kontinuerlige fasen. Dette kan være uønskelig dersom

det transporterte materialet er i stand til å endre sin fysikalske tilstand, for eksempel ved krystallisasjon, i den kontinuerlige fasen. Fremstillingen av visse formuleringer så som mikrokapsler laget ved grenseflatepolymerisasjonsmetoder, kan kreve høye nivåer av surfaktant, noe som kan ha en ugunstig innvirkning på både
5 bearbeidingen av og egenskapene til kapslene. Videre kan høye nivåer av 'fri' surfaktant vaskes vekk i den vandige fasen, noe som fører til uønskelig miljøforurensning.

De ovennevnte ulempene kan i stor grad unngås dersom surfaktantene blir kjemisk eller på reversibel måte bundet til overflaten av den diskontinuerlige fasen.

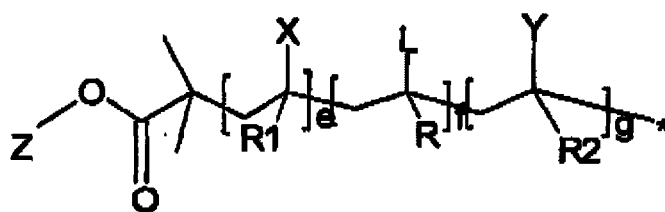
10 Ett eksempel på denne tilnærmingen er beskrevet i US-patent 5 925 464. Som beskrevet i dette patentet benyttes polyvinylalkohol (PVA) under en mikroinnkapslingsprosess, fortrinnsvis én mellom et polyisocyanat og et polyamin, og reagerer med isocyanatet slik at polyuretangruppene inkorporeres i mikrokapselveggene. Dette gjør at surfaktantegenskaper til PVA som skal bindes til mikro-
15 kapslene, som angitt i patentet, kan "produsere et ensartet sjikt av vannløselig polymer rundt hver kapsel" som bør danne film når det er tørket. PCT-søknad WO 98/03065 beskriver et lignende konsept under anvendelse av det som betegnes som "en ikke-micelledannende surfaktant" (den eneste surfaktant som er beskrevet i teksten er imidlertid PVA.)

20 Det er fordelaktig å tilveiebringe surfaktanter som kan bindes til overflaten av slike mikrokapsler eller som alternativt kan bindes til emulsjonsdråpene slik at surfaktantvirkningen holdes relativt ensartet i hele det resulterende produktet eller er tilgjengelig på relativt ensartet måte under prosessen for fremstilling av produktet, f.eks. prosesser for fremstilling av mikrokapsler.

25 I US-patent 6 262 152 beskrives det en dispersjon av partikler så som pigmenter i en flytende bærer i hvilken den faste partikkelen er uløselig, hvor partiklene er innesluttet i en polymermatriks dannet ved tverrbinding av andeler av et polymert dispergeringsmiddel med minst ett segment som er løselig i den flytende bæreren og minst ett segment som er uløselig i den flytende bæreren, hvor
30 nevnte uløselige segment har de tverrbindbare andelene. Nettverket eller matriksen av tverrbundet polymermatriks som omgir hver partikkel er dannet av svært stabile tverrbindende bindinger som på effektiv måte forhindrer at partiklene går ut av "kjernen" som er dannet ved polymeren. Eksemplene viser at det kreves en relativt høy andel av polymer for å tilveiebringe denne polymermatriksen som
35 omgir og inneslutter partikkelen.

I samsvar med foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det en fremgangsmåte for fremstillingen av en olje-i-vann emulsjon omfattende en flytende kontinuerlig fase og en flytende diskontinuerlig fase der nevnte fremgangsmåte omfatter et tverrbindingsreaksjonstrinn mellom

- 5 (i) en polymer stabilisator med formel (I) som er en tilfeldig podet kopolymer eller blokk-kopolymer og som omfatter en rekke vinylmonomerer, idet det ikke utelukkende er vinylestere eller de hydrolyserte produktene derav som er løselige eller dispergerbare i den kontinuerlig fasen:



(I)

- 10 hvor Z er en metoksy-polyetylenglykolgruppe; R1, R og R2 er uavhengig H eller metyl; X er en hydrofil andel; L er en andel som inneholder en tverrbindende gruppe som er i stand til å gjennomgå tverrbindende nukleofile reaksjoner eller kondensasjonsreaksjoner ved grenseflaten av den dispergerte og kontinuerlige fasen av nevnte emulsjon, hvor nevnte tverrbindende gruppe velges fra -OH, -
- 15 NHA hvor A er hydrogen eller C₁-C₄ alkyl og -COOH eller et salt derav; Y er en hydrofob andel; verdien av e er fra 0,005 til 0,33; verdien av f er fra 0,05 til 0,4 og verdien av g er fra 0,1 til 0,9;

og

- (ii) én eller flere substanser oppløst i den flytende diskontinuerlige oljefasen
- 20 reagerer med den tverrbindende gruppe som bæres på andelen L, forutsatt at når den tverrbindende gruppen som bæres på andelen L er en sur reaktiv gruppe, så har substansen (ii) som sin korresponderende reaktive gruppe isocyanat, aziridin eller karbodiimid.

- 25 Det skal forstås at begrepet "flytende diskontinuerlig fase" som anvendt her inkluderer en flytende diskontinuerlig fase med et faststoff dispergert i samme.

Emulsjoner fremstilt i henhold til oppfinnelsen er spesielt egnet for anvendelse i en mikroinnkapslingsprosess.

En fremgangsmåte for fremstilling av mikrokapsler kan omfatte

- (i) fremstilling av en emulsjon hvorav den diskontinuerlige fasen inneholder én eller flere monomerer eller prepolymerer som er i stand til å danne en mikrokapselvegg, og ett eller flere materialer som skal innkapsles,
- (ii) dannelse av mikrokapsler ved grenseflatepolymerisasjon inntil grenseflaten mellom den diskontinuerlige fasen og den kontinuerlige fasen av emulsjonen, hvor én eller flere av nevnte monomerer eller prepolymerer reageres før og/eller etter fremstilling av emulsjonen, med en polymer stabilisator med en hydrofil andel og en hydrofob andel og omfattende en rekke vinylmonomerer, idet det ikke utelukkende er vinylestere, eller hydrolyserte produkter derav, hvorav minst enkelte inneholder funksjonelle grupper som er i stand til å gjennomgå tverrbindende nukleofile reaksjoner eller kondensasjonsreaksjoner ved grenseflaten av den dispergerte og kontinuerlige fase av emulsjonen med nevnte monomer eller prepolymer.

De polymere stabilisatorene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse inneholder to typer enheter: a) hydrofobe enheter, som selv inneholder tverrbindende andeler; og b) hydrofile grupper som tilveiebringer kolloid stabilisering og andre overflateaktive egenskaper. De polymere stabilisatorene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse innbefatter generelt to typer, nemlig tilfeldige podede-kopolymerer og blokk-kopolymerer.

De polymere stabilisatorene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse er sammensatt av en rekke vinylmonomerer. Enkelte av disse, som drøftet i det følgende, inneholder funksjonelle grupper ("tverrbindende grupper") som er i stand til å gjennomgå en nukleofil reaksjon eller kondensasjonsreaksjon med andeler eller grupper som er nærværende i mange forskjellige materialer så som mikrokapselvegg-dannende monomerer eller prepolymerer, eller andre materialer som den flytende fase av en olje-i-vann-emulsjon inneholder. (Dette er i motsetning til enkelte surfaktanter i henhold til tidligere teknikk med reaktive funksjonelle grupper som gjennomgår radikale, i motsetning til nukleofile reaksjoner eller kondensasjonsreaksjoner). Reaksjonene nevnt i det foregående finner sted ved grenseflaten av de to fasene av en emulsjon (dvs. hhv. diskontinuerlig og kontinuerlig fase). De aktuelle reaksjonene finner sted med forbindelser eller polymerer som er oppløst i den flytende diskontinuerlige fasen.

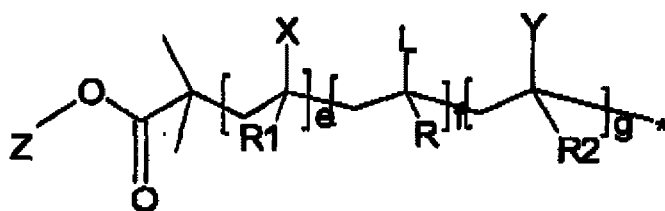
Oppfinnelsen medfører anvendelse av reaktive polymere stabilisatorer. Disse polymere stabilisatorene inneholder reaktive eller sammenbindende grupper som reagerer med andeler på enkelte andre materialer slik at surfaktanten

bindes til disse materialene. I én utførelse er de aktuelle materialene generelt organiske monomerer eller harpikser eller prepolymere som anvendes for å fremstille polymere mikrokapsler. Surfaktantene kan til sist binde seg enten til de små dråpene i emulsjonen eller til de resulterende mikrokapslene (eller begge deler). De reaktive polymere stabilisatorene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan være enten tilfeldige podede-kopolymerer eller blokk-kopolymerer. I begge tilfeller inneholder de hydrofobe enhetene som i selv inneholder tverrbindende grupper og inneholder også hydrofile grupper, som tilveiebringer emulsjonstabiliserende egenskaper. De tilfeldige podede-kopolymerene har en hydrofob "rygggrad" og hydrofile "armer", mens blokk-kopolymerene har hydrofobe og hydrofile grupper hvor den hydrofob gruppen inneholder det tverrbindende elementet.

De reaktive polymere surfaktantene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse kan inneholde mer enn én type monomer som er i stand til å gjennomgå en tverrbindende reaksjon. For eksempel kan kopolymerene innbefatte monomerer som både inneholder amin og karboksylsyre, så som i eksempler 2e, 2f og 2g under. Kopolymerene kan innbefatte monomerer som inneholder både hydroksyl og karboksylsyre, som i eksempel 1e under.

De polymere stabilisatorene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse kan lages slik det er kjent innenfor fagområdet, enten ved modifisering av tidligere fremstilte polymerer eller ved produksjon ved hjelp av polymerisasjon i et enkelt trinn eller på en trinnvis måte.

De reaktive polymere surfaktantene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse, både tilfeldige podede-kopolymerer og blokk-kopolymerer, kan være representert ved formelen:



(I)

hvor Z er en metoksy-polyetylenglykolgruppe; R1, R og R2 er uavhengig H eller metyl; X er en hydrofil andel; L er en andel som inneholder en tverrbindende gruppe som er i stand til å gjennomgå tverrbindende nukleofile reaksjoner eller kondensasjonsreaksjoner ved grenseflaten av den dispergerte og kontinuerlige fasen av nevnte emulsjon, hvor nevnte tverrbindende gruppe velges fra -OH, -

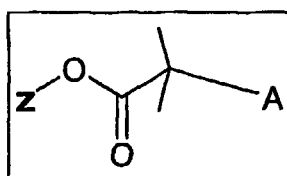
NHA hvor A er hydrogen eller C₁-C₄ alkyl og -COOH eller et salt derav; Y er en hydrofob andel; verdien av e er fra 0,005 til 0,33; verdien av f er fra 0,05 til 0,4 og verdien av g er fra 0,10 til 0,90. XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Når surfaktanten er en tilfeldig pode-kopolymer, så er enhetene e, f og g tilfeldig fordelt, og når surfaktanten er en blokk-kopolymer eller hvor enhetene f og g befinner seg i en hydrofob blokk og enhetene e befinner seg i en hydrofil blokk.

Utrykket "enhetene e, f og g" som anvendt i det foregående, angir andelene i hakeparantes som står foran indeksene hhv. e, f og g i den ovenstående formelen. Hver enhet e, f og g er avledet fra en korresponderende vinylmonomer og som angitt i det ovenstående kan hver enhetstype e, f og g innbefatte én eller flere forskjellige monomerer. Når hver av R₁, R og R₂ er hydrogen, så er den relevante monomeren en monomer av akrylat- eller styryltype, og når hver av R₁, R og R₂ er metyl, så er den relevante monomeren en monomer av metakrylat-type. Metakrylatmonomerer er generelt foretrukket. En monomer av styrentype (anvendbar f.eks. i enhet e) har R₁ som H og X som et fenylderivat.

Verdiene av e, f og g bestemmes hovedsakelig ut fra forholdene mellom monomerene som reageres for å danne hhv. enhetene e, f og g.

Polymeren vil starte med en hydrofil gruppe som avledes fra en hydrofil initiatior som har formelen II



II

hvor A er en gruppe som f.eks. brom, som under visse betingelser, så som i nærvær av et overgangsmetallkompleks, kan bli aktivert slik at vinylmonomerenheter settes inn i karbon-A-bindingen og Z er en metoksy-polyetylenglykolgruppe. Det skal forstås at gruppen forenes med én eller flere av enhetene e når e er nærværende i en di-blokk-kopolymer. Enhetene e er tilfeldig fordelt i en kam-kopolymer.

Det foretrekkes at i formel (I):

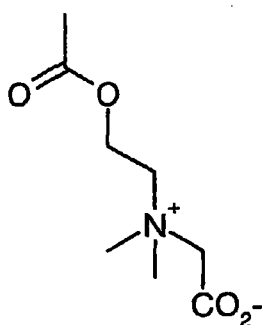
(i) avledes gruppen e fra én eller flere monomerer som er et metakrylatderivat (når R₁ er metyl og derivatfunksjonen er -X) eller er et akrylatderivat (når R₁ er hydrogen og derivatfunksjonen er -X) eller er et styrenderivat (når R₁ er hydrogen og X er fenylsubstituert med den hydrofile andelen) hvor nevnte derivat bærer en

hydrofil andel valgt fra $-\text{SO}_3^-$, polyetylenglykol eventuelt endeavsluttet med $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; $-\text{COOH}$ eller et salt derav; karboksybetain; og sulfobetain; et kvaternært ammoniumsalt $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}$ hvor R^3 er H eller $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl eller $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

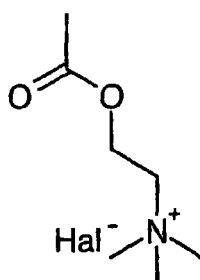
- (ii) avledes gruppen f fra én eller flere monomerer som er et metakrylatderivat (når R er metyl og derivatfunksjonen er -L) eller er et akrylatderivat (når R er hydrogen og derivatfunksjonen er -L) eller er et styrenderivat (når R er hydrogen og L er fenyl substituert med den tverrbindende gruppen), hvor nevnte derivat bærer en tverrbindende gruppe valgt fra $-\text{OH}$, inkludert f.eks. propylenglykol; $-\text{NHA}$ hvor A er hydrogen eller $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; og $-\text{COOH}$ eller et salt derav; og
- (iii) gruppen g avledes fra én eller flere monomerer som er et metakrylatderivat (når R_2 er metyl og derivatfunksjonen er -Y) eller er et akrylatderivat (når R_2 er hydrogen og derivatfunksjonen er -Y) eller er et styrenderivat (når R_2 er hydrogen og Y er fenyl eventuelt substituert med en hydrofob gruppe) hvor nevnte derivat er eller bærer en hydrofob andel valgt fra $-\text{CO-O-}(\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-})_n\text{-H}$ hvor n er fra 3 til 20; $-\text{CO-O-polypropylenglykol}$; $-\text{CO-O-A}$ hvor A er en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylgruppe, cykloaklylgruppe, alkylcykloalkylgruppe, aralkylgruppe eller alkylarylgruppe; og $-\text{CONHB}$ hvor B er en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkylgruppe.

Det er spesielt foretrukket at enheten e er avledet fra én eller flere av de følgende monomerer:

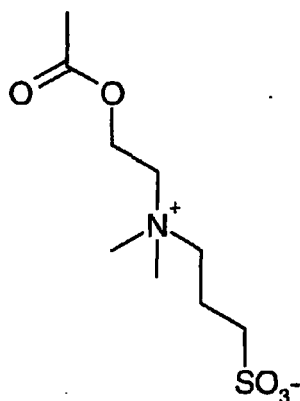
- DMMAEA betain*: 2-(N,N-Dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)etansyre, hvor R_1 er metyl og -X har formelen



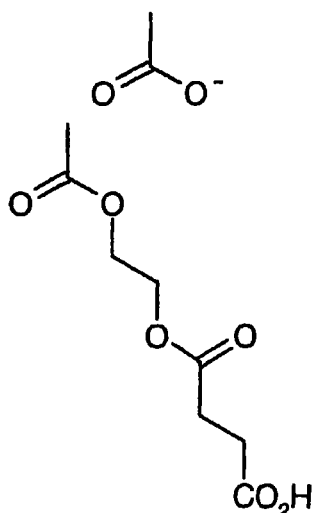
QuatDMAEMA: 2-(Trimetylammonium)etylmetakrylatsalt; hvor R_1 er metyl og -X har formelen hvor Hal^- er et egnet anion så som halogenid, f.eks. jodid eller klorid



DMMAPSA betain: 3-(N,N-Dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)propyl-sulfonsyre, hvor R1 er metyl og -X har formelen



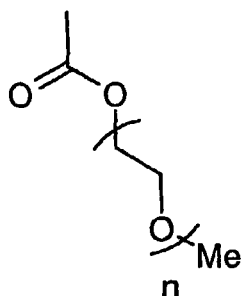
NaMAA*, natriumsaltet av metakrylsyre, hvor R1 er metyl og -X har formelen



- 5 MAOES* mono-2-(Metakryloyloksy)etylsuksinat, hvor R1 er metyl og -X har formelen

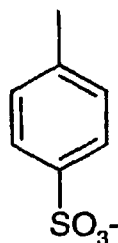
PEGMA: Mono-metoksypoly(etylenglykol)mono-metakrylat; hvor R1 er metyl og -X har formelen hvor n angir den gjennomsnittlige grad av polymerisasjon av poly-etylenglykolkjeden, og er typisk fra 5 til 75

10



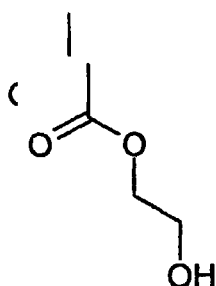
14

SSA: Styren-4-sulfonsyre; hvor R1 er hydrogen og -X har formelen



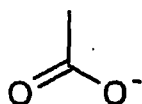
Det er foretrukket at enheten f er avledet fra én eller flere av følgende monomerer:

AEMA: 2-Aminoethylmetakrylat, hvor R er metyl og L er gruppen

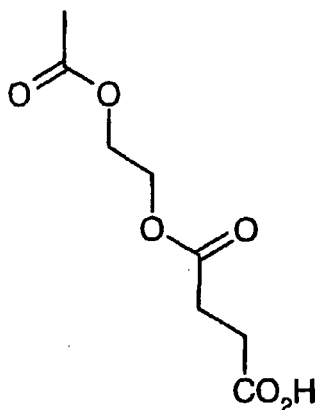


5 HEMA: 2-Hydroksyetylmetakrylat, hvor R er metyl og L er gruppen

NaMAA*, hvor R er metyl og L er gruppen



MAOES*, hvor R er metyl og L er gruppen

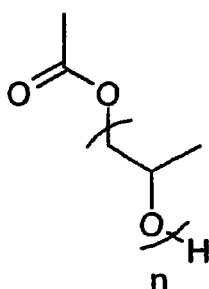


10

PPGMA*; Poly(propylenglykol)mono-metakrylat, hvor R er metyl og L er gruppen
hvor n angir graden av polymerisasjon av propylenglykol, og er fortrinnsvis fra 5 til

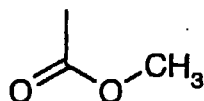
50

15



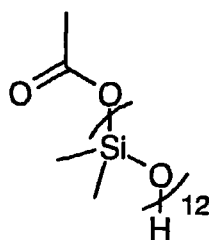
Det er foretrukket at enheten g er avledet fra én eller flere av følgende monomerer:

metylmetakrylat, hvor R er metyl og Y er gruppen:



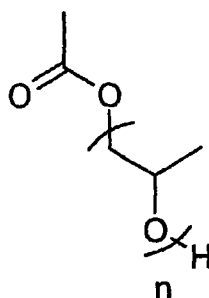
5

PDMSMA: Poly(dimetylsiloksan)monometakrylat, typisk med en midlere molekylvekt på 1000, hvor R er metyl og Y er gruppen



10

PPGMA*; Poly(propylenglykol)monometakrylat, hvor R er metyl og L er gruppen hvor n angir graden av polymerisasjon av propylenglykolen, og er fortrinnsvis fra 5 til 50. Generelt foretrekkes en relativt større kjedelengde for å tilveiebringe den nødvendige hydrofobe karakter.



15

Det skal bemerkes at enkelte monomerer (markert med en stjerne) forekommer i mer enn én gruppe og f.eks. har hydrofile grupper X som om ønsket kan

anvendes for å tilveiebringe tverrbinding (dvs. kan også funksjonere som en andel L). For eksempel kan salter av karboksylsyrer anvendes for stabilisering når monomerene som bærer $\text{-CO}_2\text{X}$ grupper er inkorporert i den hydrofile delen av surfaktanten. Frie karboksylsyrer kan imidlertid anvendes for tverrbinding under
 5 anvendelse av aziridin- eller karbodiimidkjemi når monomerene som bærer $\text{-CO}_2\text{H}$ gruppene vil inkorporeres i den hydrofobe delen av surfaktanten. Det er klart at dersom $\text{-CO}_2\text{H}$ anvendes for tverrbinding, så kan det ikke anvendes for stabilisering. Der hvor to forskjellige grupper i surfaktanten er i stand til å reagere i tverrbindingsskjemien, men samtidig ha svært forskjellig reaktivitet, så er det mulig å
 10 anvende den minst reaktive gruppe for stabilisering, f.eks. karboksylater i de hydrofile og hydroksyler i de hydrofobe seksjoner. En fagperson på området vil uten videre være i stand til å velge betingelsene slik at en gitt gruppe gjennomgår en tverrbindingsreaksjon eller alternative betingelser slik at den ikke gjør det.

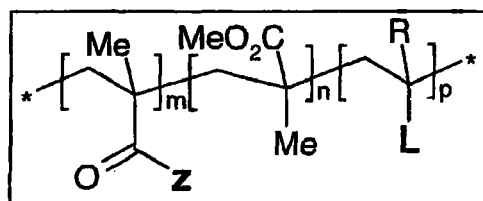
Ytterligere eksempler på monomerer som kan anvendes for å danne enhet
 15 "e" (og tilveiebringe korresponderende verdier av R1 og X) omfatter 4-vinylbenzyltrimetylammoniumklorid, 2-N-morfolinoetyl, 2-metakryloksyetylfosfonat-metakrylat, 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre.

Ytterligere eksempel på monomerer som kan anvendes for å danne enhet
 "f" (og tilveiebringe tilsvarende verdier av R og L) omfatter 2-metoksy-4-vinylfenol,
 20 4-vinylbenzylalkohol, 4-vinylfenol, 2,6-dihydroksymetyl-4-metoksystyren, 3,5-dimetoksy-4-hydroksystyren, 2-hydroksy-3-metakryloksypropyl-trimetylammoniumklorid, 3-klor-2-hydroksypropylmetakrylat, 3-hydroksypropylmetakrylat, 2-hydroksy-3-fenoksypropylmetakrylat, dietylenglykolmonometakrylat, 2,3-dihydroksypropylmetakrylat, 2-metakryloksyetylglukosid, sorbitolmetakrylat, kaprolakton-2-metakryloksyetyler,
 25 4-hydroksybutylmetakrylat, 2-hydroksypropylmetakrylat, 4-aminostyren, 2-(iso-propylamino)etylstyren, 4-N-(vinylbenzyl)aminosmørsyre, 3-(N-styrylmetyl-2-aminoetylamino)propyltrimetyloksysilanhidroklorid, N-(3-metakryloksy-2-hydroksypropyl)-3-aminopropyltrietoksysilan, 4-vinylbenzoesyre, 4-((3-metakryloksy)propoksy)benzoesyre, mono-(2-(metakryloksy)etyl)ftalat.

Ytterligere eksempel på monomerer som kan anvendes for å danne enhet
 30 "g" (og tilveiebringe korresponderende verdier for R2 og Y) omfatter akrylat ($\text{R}_2=\text{H}$) eller metakrylat ($\text{R}_2=\text{metyl}$) -derivater hvor Y er COOR, og R er alkyl, cykloalkyl, aralkyl eller alkaryl eller poly(dimetylsiloksan), vinylestere, vinylhalogener, styren eller eventuelt substituerte styrener.

Som angitt i det ovenstående, beskriver formel (I) både tilfeldig podede-kopolymerstabilisatorer og blokk-kopolymerer. Tilfeldig podede-kopolymerstabilisatorer som er anvendbare i foreliggende oppfinnelse har en hydrofob ryggrad og hydrofile "armer". En typisk struktur, som er vist uten den hydrofile endegruppe, er

5 illustrert under som inkluderer en polymetylmetakrylatryggrad inneholdende metoksy-polyetylenglykolmetakrylat- og hydroksyetylmetakrylatandeler. Denne strukturen illustreres som formel III



Formel (III)

I denne strukturen er Z en hydrofil gruppe så som metoksy-PEG hvor PEG (polyetylenglykol) står for et antall etylenoksidenheter $(C_2H_4O)_q$. Z kan alternativt være avledet fra en monomer som er en annen (met)akrylatester eller et funksjonalisert (met)akrylamidderivat som inneholder en hydrofil gruppe så som et sulfonat, f.eks. 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre. Blandinger av grupper Z kan også anvendes.

15 L i ovenstående struktur er en tverrbindende gruppe så som $-CO_2CH_2CH_2OH$ i monomer-hydroksyetyl(met)akrylatet (hvor $R = H$ eller Me). L kan alternativt være avledet fra en monomer som er en annen (met)akrylatester eller et funksjonalisert (met)akrylamidderivat som inneholder en tverrbindende gruppe så som den som finnes i N-(2-hydroksylpropyl)-metakrylamid eller et

20 substituert styrylderivat som inneholder en tverrbindende gruppe så som SH eller OH eller NHA hvor A er hydrogen eller C_1-C_4 alkyl, illustrert ved strukturen $-C_6H_4-CH_2NH_2$.

Verdiene av m er i området fra ca. 0,05 til 0,35 og fortrinnsvis 0,05 til 0,30, verdiene av n er i området fra 0,13 til 0,90 og fortrinnsvis fra 0,50 til 0,80, og verdiene av p er i området fra 0,02 til 0,35 og fortrinnsvis fra 0,02 til 0,20. Polymerene

25 er tilfeldige podede (kam) -kopolymerer fordi enhetene angitt som m , n , og p kan være fordelt i hvilken som helst rekkefølge i kjeden av molekylet. Det skal forstås at andelene $-CO-Z$ danner de hydrofile "armene" av de tilfeldige podede-kopolymerene og de gjenværende enhetene danner den hydrofobe ryggrad som også inneholder de tverrbindende andelene L.

30

Det skal forstås at formel (III) er en mer spesifikk form av formel (I) bortsett fra endegruppen, og at monomerene opplistet i det foregående når det gjelder formel (I) hvor -X har en karboksylstruktur, kan anvendes for å tilveiebringe den relevante gruppen -CO-Z i formel (III).

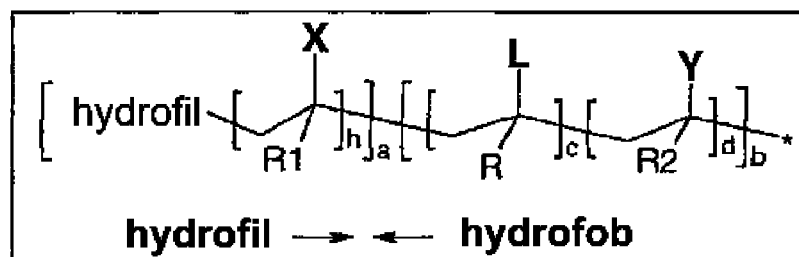
5 Generelt kan tilfeldige pode-kopolymerer for anvendelse i foreliggende oppfinnelse fremstilles ved hjelp av typiske metoder for fremstilling av kjente tilfeldige pode-kopolymere surfaktanter eller lignende materialer. Disse metodene omfatter (a) ved pode-polymerisasjon av hydrofile monomerer til en hydrofob ryggrad eller (b) det omvendte av prosess a, eller (c) ved kjemisk omdannelse av egnede
10 monomerer som er blitt kopolymerisert med hydrofobe ryggradmonomerer. Polymerer med lignende surfaktantegenskaper som de for pode-kopolymerer kan lages ved tilfeldig kopolymerising av hydrofile og hydrofobe monomerer.

Den foretrukne fremgangsmåten for fremstilling for hvilken som helst gitt pode-kopolymer eller lignende kopolymer vil avhenge av naturen og egenskapene
15 til utgangsmaterialene. For eksempel kan reaktivitetsforholdene mellom enkelte monomerer begrense mengden av en hydrofil monomer som kan kopolymerises radikalt med monomerer med hydrofob ryggrad.

Enkelte nye amfipatiske pode-kopolymerer og metoder for fremstilling er angitt i PCT-søknad WO 96/00251.

20 Foretrukne blokk-kopolymerer for anvendelse i foreliggende oppfinnelse innbefatter en hydrofil A-blokk, som på sin side innbefatter en hydrofil og/eller hydrofile monomer(er) ($-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{X}-$), som grenser til en hydrofob B-blokk som består av tilfeldig kopolymerisert(e) hydrofob(e) monomer(er) ($-\text{CH}_2\text{CR}^2\text{Y}-$) og tverrbindende enheter ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CRL}-$). Disse er illustrert som formel IV, som er
25 en mer spesifikk versjon av formel (I).

FORMEL (IV)



Den hydrofile A-blokken kan lages fra én eller flere monomerer som ved polymerisasjon og så eventuelt ytterligere kjemisk modifisering gir vannløselige

polymerer. Gruppen som angis som "hydrofil" i formel (IV) har samme betydning som angitt i det foregående for formel (I). Monomerene kan enten være ikke-ioniske, eller kan være positivt eller negativt ladet, men bør, som en del av surfaktantsammensetningen, ikke reagere med de veggdannende materialene i
 5 oljen som surfaktantene skal benyttes sammen med.

I den ovenstående formel IV er verdier for enheter *a* og *b* i området fra ca. 0,3 til ca. 0,7, og verdiene for *c* og *d* er i området fra ca. 0,05 til ca. 0,35 og fortrinnsvis fra hhv. ca. 0,05 til ca. 0,25 og ca. 0,75 til ca. 0,95. Verdien av *c* velges fortrinnsvis slik at surfaktantens hydrofobitet balanserer med reaktiviteten til den
 10 tverrbindende gruppen; et foretrukket område for *c* er fra ca. 0,1 til 0,25. Enheter *c* og *d* (dvs. enheten i hakeparenteser før indeksene hhv. *c* og *d*) innbefatter den hydrofobe ryggraden av blokk-kopolymer-surfaktantene, og er f.eks. avledet fra akrylat- eller metakrylat- eller styrylstrukturer. Enhet *d* kan f.eks. være et akrylat ($R_2=H$) eller metakrylat ($R_2=\text{metyl}$) -derivat hvor *Y* er COOR, og *R* er alkyl, cyklo-
 15 alkyl, aralkyl eller alkaryl. Valget for *Y* bestemmer hydrofobiteten til denne enheten av surfaktanten. Dersom *Y* f.eks. er $\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ og R_2 er hydrogen eller metyl, så vil denne enheten av surfaktanten være svært hydrofob. Dersom *Y* derimot er COOCH_3 og R_2 er hydrogen, så er enheten mindre hydrofob. Dersom *d* er en styrylenhet (dvs. *Y* er fenyl og R_2 er hydrogen) så vil enheten være svært hydrofob.

Gruppe *c* inneholder tverrbindende grupper i andelen *L* og forgreningsgrupper *R* (som vanligvis er hydrogen eller metyl). Tverrbindende grupper i andelen *L* er fortrinnsvis funksjonelle grupper av estere som er i stand til å reagere med de veggdannende midlene som anvendes i mikrokapselproduksjon, så som isocyanater. Tverrbindende grupper *L* avsluttes fortrinnsvis med reaktive grupper
 25 så som -OH, -SH, $-\text{CO}_2\text{H}$ eller -NHA hvor *A* er hydrogen eller $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl. Foretrukne enheter *c* omfatter de som er avledet fra monomerene hydroksyetylmetakrylat ($R = \text{metyl}$, $L = \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), metakrylsyre ($R = \text{metyl}$, $L = -\text{CO}_2\text{H}$), (mono-2-(metakryloyloksy)etylsuksinat ($R = \text{metyl}$, $L = \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$), eller 2-aminoetylmetakrylat ($R = \text{metyl}$, $L = \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).
 30

Hydrofile enheter som innbefatter blokk *a* er fortrinnsvis metakrylatstrukturer og den hydrofile delen er en gruppe så som metoksy-PEG. Gruppe *X* er fortrinnsvis en hydrofil andel så som den i 2-(trimetylammonium)etylmetakrylatjodid, 2-(N,N-dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)etansyre, 3-(N,N-dimetyl-

N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)propyl-sulfonsyre eller styren-4-sulfonsyre eller 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre (AMPS).

Eksempler på vannløselige ikke-ioniske polymerer som er egnet for anvendelse i *a*-blokken omfatter bl.a. poly(etylenoksyd) ("PEO"), poly(akrylamid), poly(vinylpyrrolidon) ("PVP"), poly(metylvinyleter). PEO og PVP kan ikke anvendes i formuleringer som inneholder polysyrer som danner komplekser med de funksjonelle gruppene derav. Polymerene kan ha lineære strukturer eller kamstrukturer. Polymerer så som polyetoksy(met)akrylat, poly(vinylalkohol), poly(etylenimin) og poly(vinylamin) inneholder reaktive grupper som vil reagere med isocyanater så som de som anvendes i polyurea-mikroinnkapslingsprosesser, og er ikke foretrukket for konstruksjon av *a*-blokken.

Eksempler på negativt ladede monomerer som kan være inkludert i disse polymerene omfatter bl.a. de som er laget av (salter av) akrylsyre, metakrylsyre, beta-karboksyetylakrylsyre, mono-2-(metakryloyloksy)etylsuksinat, 4-vinylbenzoesyre, itakonsyre, vinylsulfonsyre, 2-sulfoetylmetakrylat, 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre (AMPS), og 4-styrenesulfonsyre. Det skal bemerkes at det ikke foretrekkes å anvende polyakrylsyre i kombinasjon med metoksy-PEG ryggrader ettersom de vil assosiere seg med hverandre. (Met)akrylsyre kan imidlertid anvendes som en komponent i de hydrofobe seksjonene i disse surfaktantene ettersom de vil være nærværende i relativt mindre mengder.

Eksempler på positivt ladede monomerer som kan være inkludert i disse polymerene omfatter bl.a. de som lages av diallyldimetylammoniumsalter, kvaternære salter av dimetylaminoetylmetakrylat (DMAEMA) og av dimetylaminoetylakrylat.

Den hydrofobe B-blokken kan lages av én eller flere monomerer som ved polymerisasjon gir en vannuløselig polymer som kan adsorberes sterkt til overflaten av den diskontinuerlige fasen. Eksempler på egnede monomerer omfatter bl.a. akrylatestere, metakrylatestere, vinylestere, vinylhalogener, styren eller eventuelt substituerte styrener.

De tverrbindende enhetene kan ko-polymeriseres i et ønsket molforhold med monomerene i den hydrofobe B-blokken. Typiske forhold varierer fra to til ti enheter av hydrofobe monomerer til én tverrbindende enhet. Det valgte forholdet avhenger av molekylvektene og av balansen mellom hydrofil og hydrofob for de hydrofobe og tverrbindende enhetene. Strukturen til tverrbindemidlene avhenger

av kjemien av tverrbinding mellom surfaktanten og komponentene som er i eller på den diskontinuerlige fasen.

Den tverrbindende gruppen på den reaktive polymere surfaktanten reagerer med en substans som er oppløst i den flytende diskontinuerlige fasen (reaksjonspartneren). I prosessen for produksjon av mikrokapsler så vil reaksjonspartneren være monomeren eller prepolymeren som skal danne mikrokapselveggen. En emulsjon som fremstilles ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse kan imidlertid omfatte et større området av egnede reaksjonspartnere oppløst i den flytende diskontinuerlige fasen og i stand til å reagere med den tverrbindende gruppen på den reaktive polymere surfaktanten.

Mange tverrbindingskjemier er kjent. Når f.eks. den tverrbindende andel L avsluttes i en hydroksyl- eller tiolreaktiv gruppe, så kan egnede reaksjonspartnere ha som sin korresponderende reaktive gruppe f.eks. isocyanat, ester eller epoksyd. Når den tverrbindende andelen L avsluttes i en aminreaktiv gruppe, så kan egnede reaksjonspartnere ha som sin korresponderende reaktive gruppe f.eks. isocyanat, acetoacetoksy, aldehyd, akrylat, vinylsulfon og epoksyd. Når den tverrbindende andelen L avsluttes i en sur reaktiv gruppe, så kan egnede reaksjonspartnere ha som sin korresponderende reaktive gruppe f.eks. isocyanat, aziridin og karbodiimid. Foretrukne tverrbindings/partnerkombinasjoner omfatter hydroksyl-isocyanat, amin-isocyanat og syre-karbodiimid.

Den/de tverrbindende gruppen eller gruppene kan reagere med én eller flere reaksjonspartnere som den diskontinuerlige fasen inneholder. Reaksjonspartneren kan inneholde mer enn én type funksjonell gruppe som er i stand til å gjennomgå reaksjon med de reaktive tverrbindende gruppene på den polymere surfaktanten. Den diskontinuerlige fasen kan også inneholde substanser som ikke reagerer med de tverrbindende gruppene på surfaktanten, men som selv er mottagelig for grenseflatepolymerisasjon.

Forholdet av (a) reaksjonspartneren oppløst i den flytende diskontinuerlige fasen og som gjennomgår grenseflatereaksjon til (b) resten av komponentene av den diskontinuerlige fasen, bestemmer naturen til den resulterende grenseflatestrukturen. I det ene ytterpunktet kan strukturen være et skrøpelig polymernettverk som opprettholder integriteten av den diskontinuerlige fasen i formuleringen, men som ikke gir noen barriere når den er adskilt fra den kontinuerlige fasen. I dette tilfellet frigis komponentene i den diskontinuerlige fasen etter spraying og nedtørring umiddelbart. I et annet ytterpunkt kan strukturen gi en kraftig og solid

barriere så som den i mikrokapsler som frigir komponentene av den diskontinuerlige fasen langsomt når formuleringen er sprayet og tørket. Effektiviteten av barrieren er en funksjon av en rekke faktorer inkludert tykkelsen av barrieren, partikkelstørrelsen, substansens konsentrasjonsgradient fra innsiden til utsiden av kapselen og substansens permeabilitet gjennom barrieren. Det vil være tydelig for fagfolk innenfor området at effektiviteten for barrieren kan varieres i stor grad ved å variere disse parametrene. Naturen til grenseflatematerialet og graden av tverrbinding har en svært vesentlig innvirkning. Vanligvis indikerer imidlertid følgende retningslinjer generelle grenseflatestrukturer. Ved forhold på ca. 3 vekt% og under det for grenseflatestruktur (vegg) til den diskontinuerlige fasen, blir resultatet generelt fysisk svake og dårliger barrierer. Ved forhold på ca. 8 vekt% og over kan det tilveiebringes solide barrierer. Stabile emulsjoner i henhold til foreliggende oppfinnelse lages typisk med 4 vekt% og under det for grenseflatemateriale til diskontinuerlig fase. Mikrokapsler i henhold til foreliggende oppfinnelse lages typisk med 10 vekt% av grenseflatemateriale til den diskontinuerlige fasen.

Funksjonaliteten til substansene som er oppløst i den diskontinuerlige fase og er i stand til å reagere med de tverrbindende gruppene på de surfaktantene er på egnet måte lik eller mer enn to. Oppfinnelsen er ikke begrenset av substansens struktur forutsatt at substansen er lett løselig i den diskontinuerlige fase og reagerer med de tverrbindende gruppene.

For eksempel inneholder således de tverrbindende gruppene, når den diskontinuerlige fase inneholder isocyanater, én eller flere funksjonelle grupper som er i stand til å reagere med isocyanat. Disse gruppene kan f.eks. være (substituert) amino, hydroksyl, tiol eller karboksyl. Hydroksyl- og aminogrupper er foretrukket. Primære og sekundære aminogrupper er mest egnet. Tertiære aminogrupper kan katalysere isocyanatreaksjoner, men danner vanligvis ikke stabile reaksjonsprodukter. Når mer enn én funksjonell gruppe X er nærværende, kan gruppene være like eller forskjellige. Reaksjoner med isocyanater er her illustrert under anvendelse av generiske strukturer.

Karboksyliiske grupper kan føres inn under anvendelse av f.eks. mono-2-(metakryloyloksy)etylsuksinat, akrylsyre, metakrylsyre, betakarboksyetylakrylsyre, 4-vinylbenzosyre og itakonsyre. Forhøyet adsorpsjon til olje-vann-grenseflaten kan oppnås ved at emulsjonen dannes over syrens pKa, dvs. i saltformen, noe som fremmer vannløselighet, og at pH-verdien deretter reduseres til under syrens pKa, noe som reduserer vannløselighet.

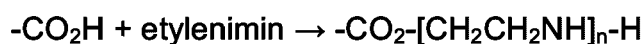
Karboksylysyrer reagerer med isocyanater slik at det dannes blandede anhydrider som hurtig eliminerer karbondioksid med dannelse av karboksyliske amider:



5 Hydroksylgrupper kan innføres under anvendelse av hydroksetylmetakrylat, N-(2-hydroksypropyl)metakrylamid eller polyetylenglykol)_n-monoetakrylat. Amino-grupper kan innføres under anvendelse av 2-aminoetylmetakrylathydroklorid, N-(3-aminopropyl)metakrylamidhydroklorid eller 2-(tert-butylamino)etylmetakrylat. Tiol-, hydroksyl- og aminogru-
10 pper reagerer med isocyanater slik at det dannes hhv. tiokarbamat-, uretan- og ureabindinger:



De tverrbindende gruppenes natur kan endres, eller tverrbindende grupper
15 kan innføres ved etter-reaksjon av kopolymeren. For eksempel kan karboksylgrupper imineres for å lage polyiminkammer.



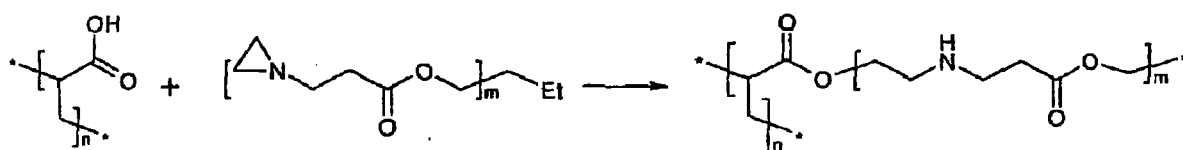
Amingru-
20 pper reagerer med isocyanater på den måte som er beskrevet i det ovenstående.

Reaktiviteten til den funksjonelle gruppen med isocyanatet virker inn på
den graden av binding som surfaktanten har til reagensene i/på den diskontinu-
erlige fasen. For eksempel reagerer isocyanater typisk mye raskere med aminer
enn med alkoholer eller syrer.

Den polymere surfaktanten kan inneholde en tverrbindingsenhet som er i
25 stand til å reagere med et koblingsmiddel som enten befinner seg i den diskontinuerlige oljefasen eller tilsettes gjennom den vandige fasen etter dannelse av olje-i-vann-emulsjonen, og hvor det tilsatte midlet også er i stand til å reagere med isocyanat i oljefasen. Denne tilnærmingen krever at den reaktive surfaktanten på ikke-reversibel måte er bundet til oljegrænseflaten før tilsetning av
30 koblingsmidlet.

Multi-funksjonelle aziridiner så som CX-100, tilgjengelig fra Avecia Neo Resins (strukturformel er vist under, m=3) kan anvendes som et koblingsmiddel når syremonomerer inkorporeres i den polymere surfaktanten. Aziridiner reagerer

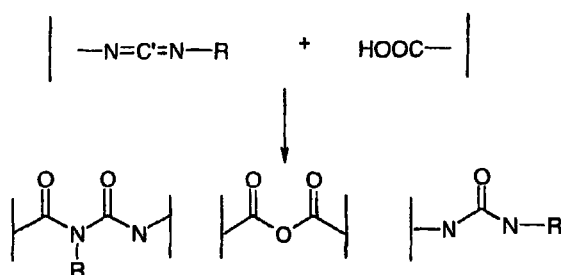
med isocyanater og med karboksygrupper i den frie syreform, men ikke i saltformer derav.



CX-100

- 5 Poly(karbodiimider) så som CX-300, tilgjengelig fra Avecia NeoResins, kan anvendes som et koblingsmiddel når syremonomerer benyttes som de tverrbindingende gruppene. Reaksjon mellom syren og karbodiimidet antas konvensjonelt å gi tre typer produkter som illustrert under. N-acylurea og ureaproduktene er stabile, mens anhydridet kan hydrolyseres til to karboksylsyrer.

10



- Blokk-kopolymerer kan fremstilles ved de metodene som typisk anvendes for fremstilling av slike materialer i dag. Disse pleier å omfatte enten levende anionisk eller gruppeoverføringspolymerisasjon. Preparative betingelser for disse metodene er svært krevende, f.eks. behovet for lave temperaturer, anvendelse av strengt vannfrie løsemidler og ekstremt rene reagenser. I tillegg krever anvendelse av funksjonelle monomerer ofte at det brukes beskyttelsesgruppekjemi.

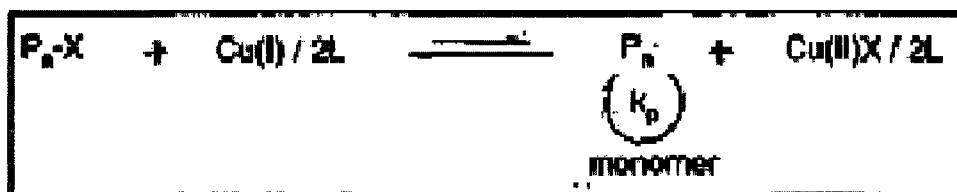
- I den senere tid har det kommet en ny prosedyre, atomoverføringsradikalpolymerisasjon (ATRP = atom transfer radical polymerisation), som tilveiebringer et system som gir mulighet til å regulere blokksammensetningen og lengden. Denne metoden er tolerant mht. type monomer [styren og (met)-akryliske derivater], når det gjelder renhet, når det gjelder nærvær av vann, og anvendelse av funksjonelle monomerer krever ofte ikke beskyttelses/avbeskyttelseskjemi.

- Ett system for gjennomføring av ATRP er beskrevet av Coca *et al.* i *J Polym Sci: Part A Polym Chem*, bd. 36, 1417-1424 (1998). "ATRP anvender et Cu(I)-halogenid, som danner kompleks med ligander (ofte bidentat), slik at det

dannes et "CuX/2L"-kompleks. Halogenerte initiatorer anvendes for polymerisasjon. Cu(I)-komplekset aktiverer på reversibel måte passive polymerkjeder (og initiatoren) ved overføring av halogenendegruppene som vist i skjematisk fremstilling 1".

5

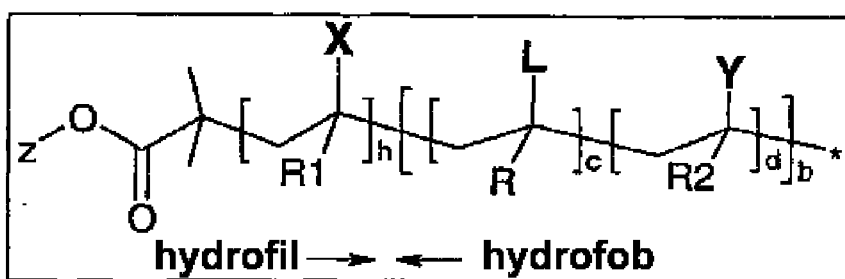
Skjematisk fremstilling 1



Når det gjelder de ovennevnte blokk-kopolymerene, kan den hydrofile A-blokken innføres fra en makro-initiator med definert struktur [typisk ZOCOCMe₂Br] som utvides med hensiktsmessige mengder av hydrofobt (CH₂=CR₂Y) og

10 tverrbindende (CH₂=CRL) monomerer. Alternativt, eller i tillegg til ovennevnte, kan initiatoren (som kan, men behøver ikke være en makro-initiator) kjedeforlenges med en hydrofil monomer (CH₂=CR₁X) for å generere A-blokken og deretter med hensiktsmessige mengder av hydrofobe (CH₂=CR₂Y) og tverrbindende

15 (CH₂=CRL) monomerer for å generere B-blokken (eller alternativt kan gruppene CH₂=CR₁X, CH₂=CR₂Y og CH₂=CRL kopolymeriseres tilfeldig for å danne poded-kopolymerer).



FORMEL (VI)

Den hydrofile andelen [Z-OCOCMe₂-CH₂CR^hX-] kan ha Z som en C₁-C₃ alkyl- eller metoksy-PEG-gruppe.

20

Vinylmonomerene (CH₂=CR₁X) som fører til den/de hydrofile enheten(e) kan være enkle eller blandede monomerer valgt fra bl.a. metoksy-PEG(met)akrylat, akrylamid, vinylpyrrolidon, 2-sulfoetylmetakrylat, 2-akrylamido-2-metylpropan-sulfonsyre, 4-styrenesulfonsyre, kvaternære salter av dimetylaminoetylmetakrylat

25 (DMAEMA) og av dimetylaminoetylakrylat eller DMAEMA ved sure pH-verdier. Foretrukne monomerer omfatter 2-(trimetylammonium)etylmetakrylatjodid, 2-(N,N-

dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)etansyre, 3-(N,N-dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)propyl-sulfonsyre eller styren-4-sulfonsyre.

Den hydrofobe blokken $-\text{[CH}_2\text{CYR}^2\text{]}-$ kan være enkle eller blandede monomerer valgt fra den ovenstående listen. Den/de tverrbundne enheten(e)

5 $-\text{[CH}_2\text{CLR]}-$ kan være enkle eller blandede monomerer valgt fra den ovenstående listen. Optimal samlet molekylvekt og størrelsen av blokkene av surfaktantene vil avhenge av monomerenes natur og av den aktive bestanddelen som anvendes i prosessen. Molekylvekter vil generelt være i området fra ca. 1 000 til ca. 20 000. Foretrukne molekylvekter er mellom ca. 5 000 og ca. 20 000. De tverrbindende

10 gruppene inkorporeres med et nivå på under 100% i surfaktanten, fortrinnsvis fra ca. 2 til ca. 20 mol% av den hydrofobe *b*-blokken. Den polymere surfaktantens natur vil bestemme mediet som den kan lages og anvendes i. Dette vil være i området fra ikke-polare løsemidler så som xylen til polare løsemidler så som vann. Selv om surfaktanter med noe løselighet i både den diskontinuerlige fasen

15 og den kontinuerlige fasen er egnet for anvendelse i foreliggende oppfinnelse, så er surfaktanter som har begrenset løselighet i den massekontinuerlige fasen og som adsorberer sterkt ved grenseflaten av den diskontinuerlige fasen foretrukket. Hydrofobe monomerer beskrevet som $\text{CH}_2=\text{CRY}$ -enheter i det foregående har generelt sterk adhesjon til den diskontinuerlige fasen. Metylmetakrylat er pas-

20 sende hydrofobt, mens butylacrylat og styren er enda mer hydrofobe.

Polymerene tilveiebringer innføring av regulerte strukturer som har fordeler. Slike polymerer laget ved regulert radikalpolymerisasjon har generelt lavere polydispersiteter enn sammenlignbare polymerer som er laget ved konvensjonelle radikalmeter. Reguleringen minimaliserer mengden av hale med lav

25 molekylvekt. Styrken av surfaktanters adsorpsjon til en vandig diskontinuerlig fase avhenger av antall hydrofobe enheter i surfaktanten som er tilgjengelig for adsorpsjon. Under antakelse av sammenlignbar sammensetning over molekylvektområdet så vil kjeder med høyere molekylvekt ha relativt mer av slike hydrofobe enheter og vil komme til å binde i sterkere grad enn kjedene med lav

30 molekylvekt. For det minimale effektive forhold av surfaktant til diskontinuerlig fase så minimaliseres således mengden av "ikke-bundet" materiale i den kontinuerlige fasen. Dette minimaliserer eller fjerner så materiale som kunne virke som bærere for Ostwald-modningen. Denne tilnærmingen tilveiebringer flere fordeler: (1) Den bundne surfaktanten vil være vanskelig å avdrive fysisk fra grenseflaten av den diskontinuerlige fasen, spesielt en flytende emulsjonsdråpe eller

35

overflaten av en mikrokapselpartikkel. Dette forbedrer i stor grad effekten av surfaktantvirkningen og muliggjør fremstilling av robuste formuleringer. (2) En valgt ladning i surfaktantpolymeren kan bindes på grenseflaten av den diskontinuerlige fasen. Dette muliggjør ytterligere utforming, f.eks. anvendelse av ladningen for å regulere heteroflokkulering. (3) Formålstjenlige funksjonelle grupper i den bundne surfaktanten kan enten de er ladet eller ikke reageres med en monomer, oligomer eller polymer tilsatt gjennom den kontinuerlige fasen. På denne måten kan et barrierebelegg innføres på vedkommende fase som kan være en flytende emulsjonsdråpe eller en partikkel så som en mikrokapsel.

Ved fremstilling av stabile emulsjoner eller av mikrokapsler ved hjelp av prosessene nevnt i det foregående, så er polymeren således fortrinnsvis noe løselig eller dispergerbar i den kontinuerlige fasen, som i de fleste tilfeller er den vandige fasen. I slike prosesser dispergeres oljen som for mikroinnkapslingsformål inneholder materialet som skal innkapsles og den/de veggdannende materialet/materialene dispergeres i vann under anvendelse av de reaktive polymerene i henhold til foreliggende oppfinnelse. For emulsjonsformål vil substansen som er i stand til å reagere med de tverrbindende gruppene på tilsvarende måte befinne seg i oljefasen som generelt også vil inneholde en aktiv bestanddel så som en landbrukskjemisk aktiv bestanddel som kan være oppløst eller dispergert i den flytende oljefasen. Surfaktanten er således i intim kontakt med oljegrenseflaten. De reaktive gruppene av surfaktanten blir brakt til å reagere med substansen(e) som er i stand til å reagere med de tverrbindende gruppene på surfaktanten. Når disse er veggdannende materialer, så kan de samtidig eller sekvensielt polymeriseres slik at de danner mikrokapselveggen.

Polymerene kan benyttes som surfaktanter og/eller som beskyttelseskolloider i grenseflatepolymerisasjonsprosesser for å danne stabile emulsjoner eller mikrokapsler ved at de fører til polymerisasjon (og i enkelte tilfeller til reaksjon) av bestanddeler som befinner seg i emulsjonen. I én type grenseflatepolymerisasjon eller kondensasjonsprosess bringes monomerer i både oljen og den vandige fasen sammen ved olje/vann-grenseflaten hvor de reagerer ved kondensasjon slik at mikrokapselveggen dannes. Dette er beskrevet f.eks. i US-patent 4 280 833. I en annen type polymerisasjonsreaksjon, generelt betegnet som *in situ*-grenseflatekondensasjon, befinner alle veggdannende monomerer eller prepolymerer seg i den diskontinuerlige fasen. Dette dispergeres så i en kontinuerlig fase som inneholder overflateaktiveringene. I disse tilfellene er den

diskontinuerlige fasen vanligvis en oljefase eller organisk fase og den kontinuerlige fasen er vanligvis en vandig fase. Dannelse av vann/olje-emulsjoner er imidlertid ikke uvanlig i denne type mikroinnkapslingsprosess. I alle tilfeller dispergeres den diskontinuerlige fasen som adskilte små dråper helt igjennom den kontinuerlige fasen ved hjelp av emulgering. Det dannes en grenseflate mellom de to fasene. *In situ*-kondensasjon av de veggdannende materialene og herding av polymerene ved grenseflaten kan settes i gang ved oppvarming av emulsjonen og regulering av pH-verdien. Surfaktantene vil reagere med de veggdannende materialene før eller under polymerisasjonstrinnet. Resultatet er en suspensjon av mikrokapsler i den kontinuerlige fasen hvor mikrokapslene har surfaktanter i henhold til foreliggende oppfinnelse bundet til overflatene derav gjennom de tverrbindende gruppene.

I tillegg til anvendelse i mikroinnkapslingsprosesser er surfaktantene egnet for emulsjonstabilisering. Det er velkjent innenfor fagområdet at desorpsjon av surfaktant fra en grenseflate kan føre til destabilisering av en emulsjon. Videre er det kjent at micelliseringseffekter også vil føre til omfordeling av komponenter gjennom hele systemet, noe som så kan føre til Ostwald-modning og andre uønskkelige gjensidige påvirkninger. Inkorporering i den diskontinuerlige fasen (vanligvis oljefasen) av en liten mengde av materiale som er i stand til å reagere med de polymere surfaktantene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan resultere i emulsjonsstabilisering. Reaksjon av denne lille mengden av materiale i den diskontinuerlige fasen med surfaktantene for anvendelse i foreliggende oppfinnelse resulterer i emulsjonsblandinger med surfaktantene i henhold til foreliggende oppfinnelse bundet deri ved grenseflaten. Én nytteeffekt som tilveiebringes i slike emulsjoner er en reduksjon eller eliminering av skumming på grunn av reduserte nivåer, eller ingen nivåer, av fri surfaktant. Andre nytteeffekter kan ligge i bedre regulering av størrelsen på de små dråpene og øket langtidsstabilitet

Oppfinnelsen illustreres ved hjelp av følgende eksempler hvor alle deler og prosentandeler er vektdeler og vektprosent om ikke annet er angitt. Følgende forkortelser benyttes:

AEMA.HCl: 2-Aminoethylmetakrylathydroklorid; fra Sigma Aldrich.
 BMA: n-Butylmetakrylat; fra Sigma Aldrich.
 CX-300: Poly(karbodiimid)-tverrbinder; fra Avecia NeoResins.
 DETA: Dietylentriamin; fra Sigma-Aldrich.

- DMAEMA: 2-(Dimetylamino)etylmetakrylat; fra Sigma Aldrich.
- QuatDMAEMA (PP): 2-(Trimetylammonium)etylmetakrylatjodid eller -klorid
 hvor PP angir at den anvendte monomeren var DMAEMA og at
 kvaterniseringsreaksjonen ble gjennomført etter polymerisasjon
 under anvendelse av metyljodid.
- DMMAEA-betain: 2-(N,N-Dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)etansyre
 (fremstilt ved hjelp av en modifisering av prosedyren i henhold til
 litteraturen; L. A. Mkrtchyan *et al.* Vysokomol. Soedin., Ser. B 1977,
 19(3), 214-16.
- DMMAPSA-betain: 3-(N,N-Dimetyl-N-(2-metakryloksyetyl)ammonium)propyl-
 sulfonsyre; fra Sigma Aldrich.
- HDIT: Heksan-1,6-diisocyanat-biuret-trimer; Desmodur N3300 fra Bayer.
- HEMA: 2-Hydroksyetylmetakrylat; fra Sigma Aldrich.
- NaMAA: Natriumsalt av metakrylsyre; fra Sigma Aldrich.
- MAOES: mono-2-(Metakryloyloksy)etylsuksinat; fra Polysciences Inc.
- MMA: Metylmetakrylat; fra Sigma Aldrich.
- PEGMA(#): Mono-metoksypoly(etylen glykol)mono-metakrylat, hvor # er den
 gjennomsnittlige grad av polymerisasjon av PEG-kjeden; fra
 Polysciences Inc. eller Laporte Performance Chemicals.
- PCDI: Poly(karbodiimid); fra Sigma-Aldrich.
- PDMSMA: Poly(dimetylsiloksan)mono-metakrylat med en midlere molekylvekt
 på 1000.
- PMPPI: Poly(metylen)poly(fenylenisocyanat); Suprasec 5025 fra Huntsman.
- PPGMA(#) Poly(propylenglykol)mono-metakrylat, hvor (#) er den midlere grad
 av polymerisasjon av PPG-kjeden; fra Polysciences Inc eller Laporte
 Performance Chemicals.
- SSA: Styren-4-sulfonsyre; fra Sigma Aldrich.
- TDI: Tolylendiisocyanat (blanding av isomerer); fra Sigma Aldrich.
- Atlas G5000: Poly(etylenoksyd-blokk-propylenoksyd)-kopolymer; fra Uniqema.
- GLO5: Poly(vinylalkohol); Gohsenol fra Nippon Gohsei.
- LIC 0.1: Alkylert polyfruktosesurfaktant; fra Inutec.
- Span 80: Oleatsorbitanester; fra Uniqema.
- Morwet D425: Natriumsalt av en sulfonert naftalen-ureakondensasjonpolymer; fra
 Witco.
- Solvesso 200: Alkylert naftalenløsemiddel; fra Exxon-Mobile.

s-Metolachlor: (S) 2-klor-6'-etyl-N-(2-metoksy-1-metyletyl)acet-o-toluidid.

Fenpropidin: (RS)-1-[3-(4-*tert*-butylfenyl)-2-metylpropyl]piperidin.

λ -Cyhalothrin: (RS)- α -cyano(3=*fenoksybenzyl*) (Z)-(1R)-cis-3-(2-klor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2=*dimetylcyklopropankarboksylat*.

- 5 Tefluthrin: 2,3,5,6-Tetrafluoro-4-metylbenzyl (Z)-(1RS)-cis-3-(2-klor-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimetylcyklopropankarboksylat.

Sigma Aldrich, Gillingham, Storbriannia

Polysciences Inc, Warrington, PA 18976, USA

Laporte Performance Chemicals, Hythe, Storbritannia

- 10 Bayer, Leverkusen, Tyskland

Avecia NeoResins, Waalwijk, Nederland

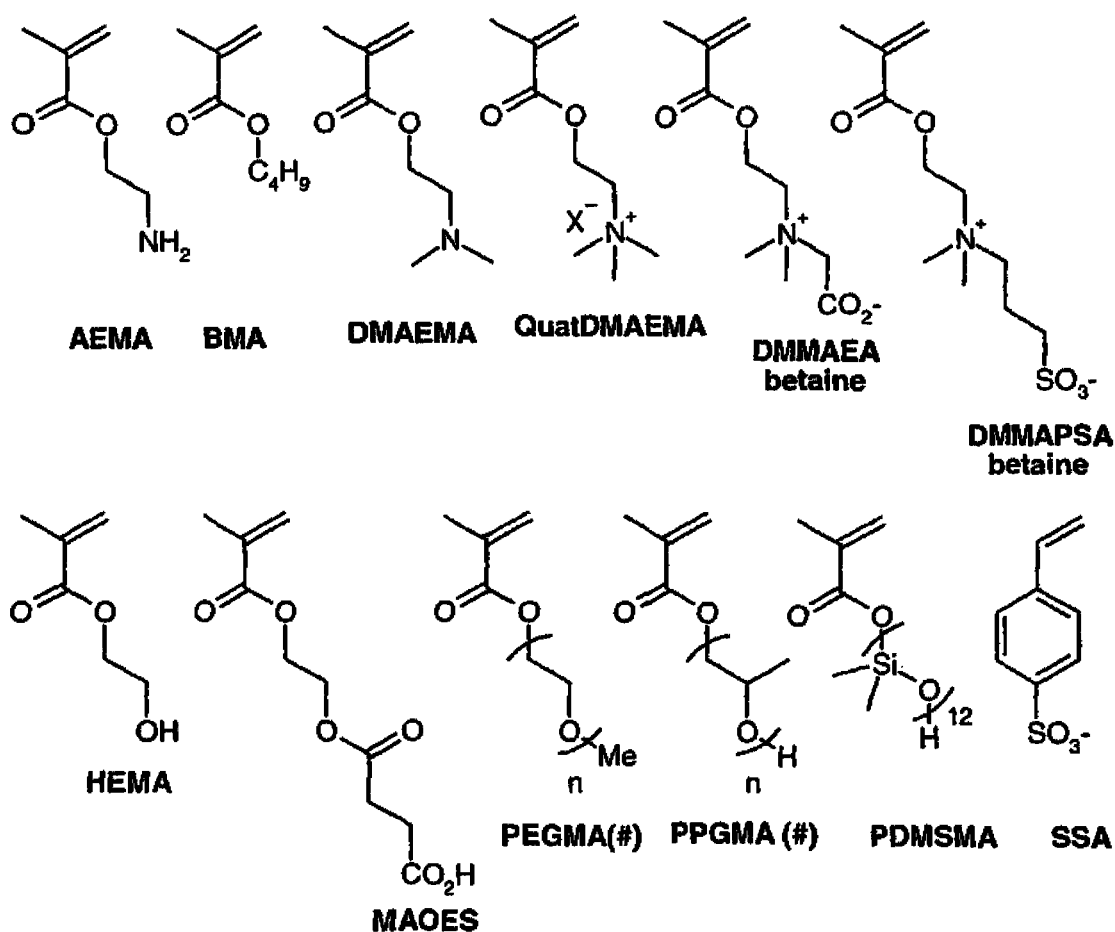
Exxon-Mobile, Houston, USA

Witco (Crompton Europe), Slough, Storbritannia

Uniqema Crop Protection, Gouda, Nederland

- 15 Nippon Gohsei, Osaka, Japan

Strukturene for de ovennevnte monomerene angis for klargjøringsformål som:



EKSEMPEL 1

Syntese av reaktive polymere surfaktanter ved atomoverføringsradikal-polymerisasjon (ATRP)

5 Generell syntetisk prosedyre

I en typisk polymerisasjon ble monomerer oppløst i de krevde molforhold i et egnet løsemiddel eller løsemiddelblanding. Toluen ble vanligvis anvendt for reaksjoner hvor alle komponenter var tolueløselige. Metanol/vann-blandinger (mellom 1:1 og 3:1 volum/volum) ble anvendt for blandinger av komponenter så
10 som AEMA.HCl, QuatDMAEMA, SSA, DMMAPSA-betain og DMMAEA-betain, som er dårlig løselige i organiske løsemidler.

Det ble tilsatt en passende initiator. For fremstillingen av ikke-ioniske blokk-kopolymerer var dette en polymer makroinitiator så som en mono-2-bromoiso-butrylmono-metoksypoly(etylenglykol), forkortet PEG-Br (#), hvor # er antall
15 etylenglykolenheter, fremstilt ved hjelp av litteraturmetoden (Jankova *et al.*, *Macromolecules*, 1998, 31, 538-541). For fremstillingen av podo-kopolymerer eller ioniske blokk-kopolymerer var initiatoren en monomer 2-bromoisobutyrylester, som kan være etyl-2-bromoisobutyrat (EtBiB) eller en forskjellig monomer 2-bromoisobutyrylester (BiB-R). Mengden av initiator som ble tilsatt var avhengig av mål-
20 molekylvekten for ko-polymeren, og ble beregnet utfra forholdet:

$$(\text{Mol monomer})/(\text{mol initiator}) = \text{grad av polymerisasjon av kopolymer}$$

Det ble også tilsatt en ligand for *in-situ* dannelse av kobberkomplekset. Dette var vanligvis 2,2'-bipyridin (BPY) for polymerisasjoner i metanol/vann-blandinger og N-n-propyl-2-pyridylmetanimin (PPMA), fremstilt ved hjelp av
25 litteraturmetoden (Haddleton *et al.*, *Macromolecules*, 1997, 30, 2190-2193), for polymerisasjoner i toluen.

Løsningen ble de-oksygenert ved dusjing med tørr nitrogengass i 15 - 30 minutter før tilsetning til et Schlenk-rør, på forhånd ladet med det passende kobber(I)-saltet for å danne overgangskomplekset, og deretter skyllet med
30 nitrogen. Dette var vanligvis kobber(I)-bromid, men var enkelte ganger kobber(I)-klorid. Kobber(I)-klorid ble anvendt dersom det var nødvendig med en hurtigere polymerisasjonshastighet. Reaksjonen ble gjennomført under nitrogen ved en regulert temperatur som var i området mellom 25 og 90°C i mellom 3 og 24 timer. Graden av reaksjonen ble målt ved hjelp av ¹H-NMR-spektroskopi. Når det gjaldt

ioniske blokk-kopolymerer ble det tilsatt en annen monomer- eller komonomerblanding for å danne den andre blokken når omvandling av den første monomersatsen oversteg 80%. Ved fullføring ble reaksjonen undertrykket ved åpning av røret til atmosfæren, og polymerløsningen ble rensset ved hjelp av én av flere

5 teknikker:

- (i) For en reaksjon gjennomført i toluen ble polymerløsningen fortynnet med ytterligere toluen, avkjølt og filtrert for å fjerne uløselig materiale. På dette punktet ble polymerløsningen eventuelt ført gjennom en kort kolonne med aktivert basisk aluminiumoksid før produktet ble oppsamlet ved selektiv utfelling i heksan og tørket under vakuum ved mellom 20°C og 70°C.
- 10 (ii) For en reaksjon gjennomført i en metanol/vann-blanding ble løsemidlene fjernet ved frysetørking eller rotasjonsfordampning. Polymeren ble deretter oppløst i toluen, THF eller diklormetan og filtrert for å fjerne uløselig materiale før produktet ble isolert ved selektiv utfelling i heksan og tørket under
- 15 vakuum ved mellom 20°C og 70°C.
- (iii) For en reaksjon hvor det var nødvendig med etter-polymerisasjonskvaternisering av DMAEMA ble reaksjonsløsningen fortynnet med toluen, avkjølt og filtrert for å fjerne uløselig materiale, hvorefter løsemidlet ble fjernet under vakuum. Polymeren ble oppløst i THF og 20% molart overskudd av
- 20 jodometan til tertiære aminogrupeer tilsatt under tørr nitrogen. Løsningen ble omrørt under nitrogen ved 20°C i mellom 16 og 20 timer før polymeren ble isolert ved selektiv utfelling i heksan. Polymeren ble deretter ytterligere rensset ved hjelp av Soxhlet-ekstrahering med heksan i 24 timer, fulgt av tørking under vakuum ved 50°C.

25 Den ovennevnte generelle prosedyren ble anvendt for å fremstille de polymere surfaktantene med detaljer angitt i tabell 1 hvor:

Eksempler 1a til 1g illustrerer hydroksyl og hydroksyl pluss karboksyliske kamkopolymerer;

eksempler 2a til 2i illustrerer amin og amin pluss karboksyliske kamkopolymerer;

30

eksempler 3a til 3c illustrerer karboksyliske kamkopolymerer;

eksempler 4a til 4d illustrerer hydroksylholdige blokk-kopolymerer.

Tabell 1 - eksempler på reaktive polymere surfaktanter

[illegible]

1d	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Vann 25%	20	16000
		HEMA	24						
		SSA	6						
		PEGMA (39)	10						
1e	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Vann 25%	20	16000
		HEMA	24						
		NaMMA	6						
		PEGMA (39)	10						
1f	Anionisk / ikke-ionisk kam	PDMSMA	13	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Vann 25%	20	16000
		HEMA	53						
		SSA	13						
		PEGMA (39)	21						
1f	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	40	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% ^a Vann 35%	20	1600
		BMA	20						
		HEMA	24						
		SSA	6						
		PEGMA (39)	10						

Aminholdige kam-kopolyer-surfaktanter									
2a	Ikke-ionisk kam	MMA	71	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 65% Vann 35%	50	20000
		AEMA.HCl	10						
		PEGMA (9)	19						
2b	Kationisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Vann 25%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		QuatDMAEMA	6						
		PEGMA (39)	10						
2c	Kationisk / ikke-ionisk kam	MMA	65	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 65% Vann 35%	50	20000
		AEMA.HCl	15						
		QuatDMAEMA	10						
		PEGMA (23)	10						
2d	Zwitterionisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Vann 25%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		DMMAPSA	6						
		betain PEGMA(39)	10						

2e	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	74	EtBiB	BPY	CuCl	Metanol 60% Vann 40%	50	22000
		AEMA.HCl	7						
		MAOES	8,3						
		PEGMA (23)	11						
			4 5,6						
2f	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	65	EtBiB	BPY	CuBr	Metanol 65% Vann 35%	50	20000
		AEMA.HCl	13						
		MAOES	12						
		PEGMA (23)	10						
2g	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 75% Vann 25%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		NaMAA	6						
		PEGMA (39)	10						
2h	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 55% Vann 45%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		SSA	6						
		PEGMA (39)	10						

2i	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	54	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 65% Vann 35%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		SSA	12						
		PEGMA (39)	10						
Karboksytsyreholdig blokk og kam-kopolymer surfaktanter									
3a*	Ikke-ionisk diblokk	MMA	80	PEG-Br (45)	PPMA	CuCl	Toluen	90	6000
		MAOES	20						
3b	Ikke-ionisk kam	MMA	75	EtBi-B	PPMA	CuCl	Toluen	70	20000
		MAOES	10						
		PEGMA (39)	15						
3c	Anionisk / ikke-ionisk kam	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Metanol 55% Vann 45%	20	16000
		NaMAA	24						
		SSA	6						
		PEGMA (39)	10						

*** ikke i henhold til oppfinnelsen**

I tabell I, kolonne 2 ("Struktur"), er enkelthetene som følger:

- (i) Ikke-ionisk diblokk angir en AB-blokk-kopolymer hvor den ene blokken er monometoksy-poly(etylenglykol) og den andre blokken er en metakrylisk kopolymer som inneholder de latente reaktive gruppene.
- 5 (ii) Ikke-ionisk kam angir en kam-kopolymer hvor de utoverrørende kjedene er mono-metoksy-poly(etylenglykol) og ryggraden er en metakrylisk kopolymer som inneholder de latente reaktive gruppene.
- (iii) Anionisk/ikke-ionisk, kationisk/ikke-ionisk og zwitterionisk/ikke-ionisk kam angir en kam-kopolymer hvor de utoverrørende kjedene er mono-metoksy-
10 poly(etylenglykol) og ryggradene er metakryliske kopolymerer som inneholder latente reaktive grupper og monomerenheter som er anioniske, kationiske eller zwitterioniske ved den relevante pH-verdien.

Det skal bemerkes at det i eksempel 4d ble tilsatt DMAEMA for å utvikle den andre blokken etter at den første ko-monomerblandingen hadde nådd en høy
15 omvandling og de tertiære amingruppene deretter hadde kvaternisert med metyljodid.

EKSEMPLER 5 a - 6 I

Følgende eksempler tjener til å demonstrere at de reaktive polymere surfaktantene kan tverrbindes ved en olje/vann-grenseflate under anvendelse av
20 isocyanater og karbodiimider for å fremstille stabile emulsjoner.

EKSEMPLER 5 a – 5 k – Isocyanatmetode

Reaktive polymere surfaktanter inneholdende aminogrupper ble anvendt
25 for å emulgere en vannublandbar fase som inneholder en liten mengde av et hydrofobt, multifunksjonelt isocyanat så som PMPPI eller HDIT. Om nødvendig ble emulsjonen justert til pH 7 - 9 og deretter omrørt i 1 - 24 timer ved mellom 20°C og 50°C for å frembringe tverrbinding.

EKSEMPLER 6 a – 6 I – Karbodiimidmetode

Reaktive polymere surfaktanter som inneholder karboksylsyregrupper ble anvendt, over pH 7, for å emulgere en vannublandbar fase som inneholder en
30 liten mengde av et multifunksjonelt karbodiimid så som CX-300 eller PCDI. Emul-

sjonen ble justert til pH <3 og deretter omrørt i 1 - 24 timer ved 20°C for å frembringe tverrbinding.

Emulgering ble gjennomført under anvendelse av et rotor/stator-blandeapparat med høy skjærkraft, så som de som produseres av Silverson og Ystral.

- 5 Størrelsen på de små dråpene i emulsjonen endret seg ikke vesentlig under tverrbindingsreaksjonen. Ved undersøkelse med lysmikroskopi var det mulig å se overflatekonsistensen på emulsjonsdråpene, hvorav enkelte hadde blitt ikke-sfæriske. Avhengig av de mengdene som anvendes av tverrbindemiddel og den reaktive polymere surfaktanten, koalescerte de fleste emulsjonsdråpene ved
- 10 tørking på tilsvarende måte som ved en emulsjon fremstilt uten tverrbundne surfaktanter.

Enkeltheter er vist i tabell 2.

Tabell 2

Polymer sur- faktant (RPS) Eksempel nr.	Eksempel	Tverrbinder	Indre fase	Volum av indre fase (%)	RPS (% vekt/ vekt til olje)	Tverrbinde- middel (% vekt/vekt til olje)	Vol. median partikkelstørrelse/ μm	
							EW	X- forbundet
2g	5a	PMPPi	Solvesso 200	50	4	4	4,2	4,1
2f	5b	PMPPi	Solvesso 200	50	4	4	3,9	3,8
2f	5c	PMPPi	Solvesso 200	50	2	4	4,5	4,8
2f	5d	PMPPi	Solvesso 200	50	1	4	5,1	5,5
2f	5e	PMPPi	s-Metolachlor	50	4	4	7,3	7,3
2f	5f	PMPPi	s-Metolachlor	50	1	4	6,9	7,2
2f	5g	BDIT	Fenpropidin	50	4	4	8,1	8,0
2f	5h	HDIT	Fenpropidin	50	4	2	9,9	9,7
2f	5i	HD1T	Fenpropidin	50	2	4	9,7	9,8
2f	5j	HDIT	Fenpropidin	50	2	2	9,7	10,1
2f	5k	HDIT	Fenpropidin	50	1	1	17,7	17,9

3a	6a	CX 300	Solvesso 200	40	4	2	5,4	5,4
3b	6b	CX 300	Solvesso 200	40	4	2	5,7	6,2
3b	6c	CX 300	Solvesso 200	40	4	4	4,1	4,6
2g	6d	CX 300	Solvesso 200	40	4	2	5,7	5,8
le	6e	CX 300	Solvesso 200	50	4	4	3,3	3,2
2g	6f	CX 300	Solvesso 200	50	4	4	3,7	3,6
2f	6g	CX 300	Solvesso 200	50	4	4	4,2	4,0
2f	6h	CX 300	Solvesso 200	50	2	4	4,9	4,7
2f	6i	CX 300	Solvesso 200	50	1	4	5,3	5,5
2f	6j	CX 300	s-Metolachlor	50	4	4	7,4	7,3
2f	6k	CX 300	s-Metolachlor	50	1	4	3,6	4,0
2f	6l	CX 300	λ-Cyhalothrin/Solvesso 200 (1:1)	50	1	2	7,8	8,1

EKSEMPEL 7

Eksempler 7 og 8 illustrerer at emulsjoner under anvendelse av tverrbundne polymerer er mer fleksible når det gjelder koalescens når de er flokkulert enn emulsjoner hvor surfaktantene ikke er tverrbundne, og kan i enkelte tilfeller bli
5 redisperget til sin opprinnelige tilstand.

En vandig emulsjon med pH på over 7 ved et volum av indre fase på 50% ble fremstilt fra s-metolachlor blandet med 2% CX-300, under anvendelse av den polymere surfaktanten i eksempel 2f med 1 vekt/vekt% til oljefasen. Polymeren ble tverrbundet ved å senke emulsjonens pH-verdi til under 3 og omrøring i 3 ti-
10 mer ved 20°C. Denne emulsjonen ble sammenlignet med kontrollprøver som var laget med den samme polymere surfaktanten som ikke var tverrbundet og med Atlas G5000 eller GLO5 med det samme surfaktantnivået som det som ble anvendt i den første emulsjonen.

Emulsjonene ble fortynnet til et volum på 5% indre fase i natriumsulfatløsning, noe som ga 0,7 mol l⁻¹ salt i den kontinuerlige fasen. Etter henstand i 30 minutter hadde alle emulsjonene flokkulert. Emulsjonene laget med tverrbundet polymer, Atlas G5000 og GLO5, hadde sedimentert som flokkulerte små dråper, mens emulsjonen laget med den korresponderende polymeren og ikke tverrbundet, hadde sedimentert og begynt å koalescere. For hver prøve ble
20 serumet over sedimentet fjernet og erstattet med deionisert vann for å simulere fortynning i et stort overskudd av vann. Prøvene ble kraftig rystet med hånd i 1 minutt og emulsjonene bedømt ved hjelp av lysmikroskopi. Emulsjonen laget med korresponderende polymer og som ikke var tverrbundet emulgerte ikke på nytt etter koalescering, og emulsjonen laget med GLO5 avflokkulerte ikke
25 tilfredsstillende. Emulsjonene laget med Atlas G5000 hadde gjennomgått en betydelig økning i dråpestørrelse og var fremdeles delvis flokkulert. Emulsjonen laget i samsvar med oppfinnelsen re-dispergerte derimot rent, og hadde ikke gjennomgått noen vesentlig endring av dråpestørrelsen.

30

EKSEMPEL 8

En vandig emulsjon ved pH over 7 med et volum på 50% indre fase ble fremstilt fra en løsning av lambda-cyhalothrin og Solvesso 200 (1:1) blandet med 1% CX-300, under anvendelse av den polymere surfaktanten i eksempel 2f med 1 vekt/vekt% til oljefasen.

Den polymere surfaktanten ble tværbundet ved senking av emulsjonens pH-verdi til under 3 og omrøring i 3 timer ved 20°C. Denne emulsjonen ble sammenlignet med kontrollprøver som var laget med den samme polymere surfaktanten som ikke var tværbundet, og med Atlas G5000 eller GLO5 med det samme surfaktantnivået som det som ble anvendt i den første emulsjonen.

Emulsjonene ble fortynnet til et volum av indre fase på 5% i natriumsulfatløsning, noe som ga 0,1 mol l⁻¹ salt i den kontinuerlige fasen, og oppvarmet til 50°C i 30 minutter uten omrøring, hvorefter alle emulsjonene hadde flokkulert. Emulsjonene laget i samsvar med oppfinnelsen ved anvendelse av den tværbundne polymere surfaktanten, Atlas G5000 og GLO5, hadde sedimentert som flokkulerte små dråper, mens emulsjonen laget med den korresponderende polymere surfaktanten og som ikke var tværbundet hadde sedimentert og begynt å koalescere. For hver prøve ble serumet over sedimentet fjernet og erstattet med deionisert vann for å simulere fortynning i et stort overskudd av vann. Prøvene ble så rystet kraftig med hånd i 1 minutt og emulsjonene bedømt ved hjelp av lysmikroskopi. Emulsjonen laget med den korresponderende polymere surfaktanten og som ikke var tværbundet, emulgerte ikke på nytt etter koalescering, og emulsjonene laget med Atlas G5000 og GLO5 deflokkulerte ikke tilfredsstillende. Emulsjonen laget i samsvar med oppfinnelsen ved anvendelse av tværbundet polymer surfaktant, hadde derimot begynt å redispergere og krevde ytterligere 10 minutters rysting for å redispergere de små dråpene. Emulsjonen hadde ikke gjennomgått en vesentlig endring i dråpestørrelse.

EKSEMPEL 9

Eksempler 9 og 10 viser at emulsjoner laget i henhold til foreliggende oppfinnelse hvor det anvendes de tværbundne polymerene er gunstig ved formulering av suspoemulsjoner, noe som skyldes øket stabilitet og redusert antall forskjellige surfaktanter som er nødvendige sammenlignet med emulsjoner hvor surfaktantene ikke er tværbundet.

En vandig emulsjon med et volum av indre fase på 50% ble fremstilt fra fenpropidin blandet med 1 vekt/vekt% HDIT under anvendelse av den polymere surfaktanten i eksempel 2f ved 1 vekt/vekt% til oljefasen. Den polymere surfaktanten ble tværbundet ved omrøring av emulsjonen ved 50°C i 3 timer. En blanding av den tværbundne polymere surfaktantemulsjonen med et suspensjonskonsentrat av picoxystrobin (dispergert med Morwet D425) ble fremstilt, noe som ga en

25 vekt/vekt% fenpropidin - 10% vekt/vekt picoxystrobin suspo-emulsjon. Denne formuleringen viste ingen tegn på krystallvekst av picoxystrobin i løpet av 14 dagers lagring med temperaturcykluser (20-40°C) sammenlignet med en lignende suspo-emulsjon hvor fenpropidinet ble emulgert med LIC 0,1 og Span 80 hvor
 5 picoxystrobinpartiklene vokste fra uregelmessige, malte partikler til store, plate-lignende krystaller i løpet av 14 dagers lagring under temperaturcyklisering.

Eksempel 10

En vandig emulsjon ved pH under 7 med et volum av indre fase på 50% ble
 10 fremstilt fra et metolachlor-produkt bestående av 88% s-metolachlor og 12% metolachlor blandet med 1% CX-300, under anvendelse av den polymere surfaktanten i eksempel 2f ved 4 vekt/vekt% til oljefasen. Den polymere surfaktanten ble tverrbundet ved å senke emulsjonens pH-verdi til under 3 og omrøring i 3 timer ved 20°C.

15 Emulsjonen ble blandet med et suspensjonskonsentrat av kobber-mesotrion som hadde blitt dispergert med den samme polymere surfaktanten som anvendes for emulsjonen, noe som ga en suspo-emulsjon med 20 vekt/vekt% kobber-mesotrion - 25 vekt/vekt% s-metolachlor. Denne suspo-emulsjonen ble rystet i 12 timer uten endring i stabilitet sammenlignet med tilsvarende suspo-
 20 emulsjoner formulert med emulsjoner laget med ikke-tverrbundne surfaktanter som oppviste betydelig heteroflokkulering av s-metolachlor- og kobber-mesotrionpartiklene.

Eksempler 11 a til 11 az

Følgende eksempler tjener til å demonstrere at de reaktive polymere surfaktantene kan anvendes i fremstillingen av polyurea-mikrokapsler under
 25 anvendelse av *in situ*- og tofase-prosessene beskrevet under. Enkeltheter er angitt i tabell 3.

Fremstilling av emulsjonen:

For både *in situ*- eller to-fase-prosessene var det første trinnet fremstillingen av en emulsjon bestående av en hydrofob oljefase, typisk med et volum av
 30 indre fase på mellom 25 og 50%. Den indre fasen inneholdt 10 vekt/vekt% av en blanding av TDI og PMPPI, i forhåndsbestemte vektforhold mellom 3:1 og 1:1. Den organiske fasen ble blandet under høy skjærkraft under anvendelse av en

blander av type Silverson eller Ystral til en vandig fase bestående av typisk 1-4 vekt/vekt% til indre fase av reaktiv polymer surfaktant oppløst i deionisert vann.

Fremstilling av mikrokapsler:

5 Mikrokapsler ble så fremstilt av emulsjonen ved hjelp av enten *in situ*- eller to-fase-prosessen:

***In situ*-prosess:**

Emulsjonen ble oppvarmet til 50°C i omtrent 3 timer, med forsiktig agitering som ble tilveiebrakt ved hjelp av enten skovlomrører eller ved rotering av beholderen. En del av isocyanatgruppene ble hydrolysert ved emulsjonens olje-vann-
10 grenseflate for å generere amingrunder som reagerte hurtig med ikke-hydrolysert isocyanat slik at det dannet seg mikrokapselvegger.

Tofase-prosess:

En 10 vekt/vekt% vandig løsning av dietylentrinamin (DETA) ble dråpevis
satt til emulsjonen ved romtemperatur under forsiktig omrøring. Mengden av
15 DETA som ble tilsatt tilsvarte et ekvimolart antall amingrunder til isocyanatgrupper. DETA'et diffunderte gjennom den vandige fasen til de små oljedråpene hvor det reagerte ved grenseflaten med isocyanatgrupper slik at det dannet seg mikrokapselvegger.

Tabell 3 – Enkeltheter ved mikrokapsler fremstilt i samsvar med oppfinnelsen under anvendelse av polymere surfaktanter

Reaktiv gruppe	Polymer surfaktant (PS) ifølge eksempel nr.	Eksempel	Prosess	Volum median PSD/ μm		Indre fase (% vekt/vekt)	PS (% vekt/vekt til olje)	TDI: PMPPi	Observasjoner
				EW	CS				
HEMA	1a	11 a	To-fase	7,5		40	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	1a	11 b	In-situ	4,6	9,3	25	4	3:1	Mod. flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	1b	11 c	To-fase	4,0	4,5	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	1c	11 d	To-fase	3,8	4,2	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	1d	11 e	To-fase	3,7	4,0	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	1e	11 f	To-fase	10,1	10,3	25	4	3:1	Mod. flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	1f	11 g	In-situ	6,6	6,6	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte kapsler
HEMA	1f	11 h	To-fase	6,6	6,7	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	4d	11 i	In-situ	0,4	0,5	40 °	4	1:3	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	4d	11 j	In-situ	8,4	8,3	40	4	0:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	4d	11 k	To-fase	8,4	8,4	40	4	0:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
HEMA	4d	11 l	In-situ	14,5	14,5	25 ^b	4	1:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2b	11 m	To-fase	5,7	6,0	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler

AEMA	2c	11 n	To-fase	6,4	6,2	40	4	0:1	10%vekt/vekt λ-cyhalothrin Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2c	11 o	To-fase	0,4	0,4	40	6	0:1	10%vekt/vekt λ-cyhalothrin Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2d	11 p	In-situ	5,7	7,1	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte kapsler
AEMA	2d	11 q	To-fase	5,7	5,8	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2e	11 r	To-fase	5,7		25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2e	11 s	To-fase			25	4	0:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2e	11 t	To-fase	4,3	4,2	40	4	0:1	10%vekt/vekt λ-cyhalothrin Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2e	11 u	To-fase	0,4	0,5	40	6	0:1	10%vekt/vekt λ-cyhalothrin Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2g	11 v	To-fase			25	4	0:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2h	11 w	To-fase	4,7	4,9	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2i	11 x	In-situ	6,5	6,4	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2i	11 y	To-fase	6,5	6,1	25	4	3:1	Ikke-flokkulerte, sterke kapsler
AEMA	2i	11 z	in-situ	5,1	5,2	40	4	3:1	Ikke-flokkulerte kapsler

I kolonnen "Observasjoner" i tabell 3:

- 5 (i) Ikke-flokkulert beskriver en kapselsuspensjon hvor mindre enn 1% av kapslene antas å skulle flokkuleres ut fra undersøkelse med lysmikroskopi, og moderat flokkulerert (mod. flokkulert) beskriver en kapselsuspensjon hvor mindre enn 50% av kapslene er flokkulert og de flokkulerte klyngene ikke inneholder mer enn 20 kapsler.
- (ii) "Sterke kapsler" ("strong caps") beskriver mikrokapsler som beholder formen sin uten deformasjon eller sprekkdannelse når en prøve av suspensjonen tørkes i luft ved romtemperatur.

10 ^b I eksempel 11 I var den interne fase en 63 vekt/vekt% løsning av λ -cyhalothrin i Solvesso 200.

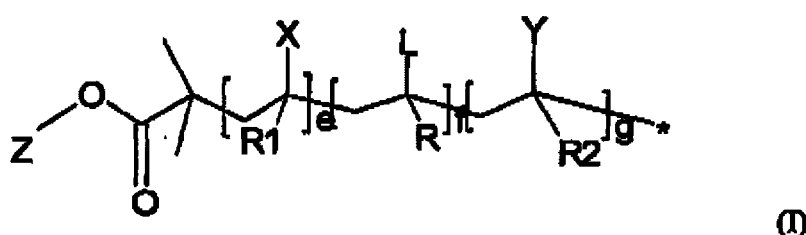
^c I eksempel 11 i var den indre fasen en 63 vekt/vekt% løsning av Tefluthrin i Solvesso 200.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en olje-i-vann-emulsjon med en diskontinuerlig oljefase og en vandig kontinuerlig fase,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et tverrbindingsreaksjonstrinn mellom

(i) en polymer stabilisator med formel (I) som er en tilfeldig podet kopolymer eller blokk-kopolymer og som omfatter en rekke vinylmonomerer, idet det ikke utelukkende er vinylestere eller de hydrolyserte produktene derav som er løselige eller dispergerbare i den kontinuerlige fasen:



10

hvor Z er en metoksy-polyetylenglykolgruppe; R1, R og R2 er uavhengig H eller metyl; X er en hydrofil andel; L er en andel som inneholder en tverrbindende gruppe som er i stand til å gjennomgå tverrbindende nukleofile reaksjoner eller kondensasjonsreaksjoner ved grenseflaten av den dispergerte og kontinuerlige fasen av nevnte emulsjon, hvor nevnte tverrbindende gruppe velges fra -OH, -

15

NHA hvor A er hydrogen eller C₁-C₄ alkyl, og -COOH eller et salt derav; Y er en hydrofob andel; verdien av e er fra 0,005 til 0,33; verdien av f er fra 0,05 til 0,4 og verdien av g er fra 0,1 til 0,9;

og

20

(ii) én eller flere substanser oppløst i den flytende diskontinuerlige oljefasen reagerer med den tverrbindende gruppe som bæres på andelen L, forutsatt at når den tverrbindende gruppen som bæres på andelen L er en sur reaktiv gruppe, så har substansen (ii) som sin korresponderende reaktive gruppe isocyanat, aziridin eller karbodiimid.

25

2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at i den polymere stabilisatoren med formel (I)

(i) så er R1 hydrogen eller metyl og X bærer en hydrofil andel som velges fra -SO₃⁻; polyetylenglykol eventuelt endeavsluttet med C₁-C₄ alkyl; -COOH

eller et salt derav; karboksybetain; sulfobetain; et kvaternært ammoniumsalt $-N^+R^3_3C^-$, hvor R^3 er H eller C_{1-4} alkyl; og $-CH_2CH_2OH$, eller

5 R1 er hydrogen og X er fenyl substitueret med en hydrofil andel som velges fra SO_3^- ; polyetylenglykol eventuelt endeavsluttet med C_{1-4} alkyl; $-COOH$ og et salt derav; karboksybetain; sulfobetain; et kvaternært ammoniumsalt - $N^+R^3_3C^-$ hvor R^3 er H eller C_{1-4} alkyl; og $-CH_2CH_2OH$;

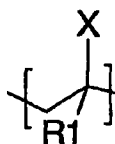
(ii) R er hydrogen eller metyl og L bærer en tværbindende gruppe som velges fra $-OH$; $-NHA$ hvor A er hydrogen eller C_{1-4} alkyl; og $-COOH$ og et salt
10 derav; eller

R er hydrogen og X er fenyl substitueret med en tværbindende gruppe som velges fra $-OH$; $-NHA$ hvor A er hydrogen eller C_{1-4} alkyl; og $-COOH$ og et salt derav; og

(iii) R2 er hydrogen eller metyl; og Y bærer en hydrofob andel som velges fra
15 $-CO-O-(Si(CH_3)_2O-)_n$ hvor n er fra 3 til 20; $-CO-O$ -polypropylenglykol; $-CO-O-A$ hvor A er en C_{1-12} alkylgruppe, cykloalkylgruppe, alkylcykloalkylgruppe, aralkylgruppe eller alkylarylgruppe; og $-CONHB$ hvor B er en C_{5-12} alkylgruppe, eller

20 R2 er hydrogen og X er fenyl substitueret med en hydrofob andel som velges fra $-CO-O-(Si(CH_3)_2O-)_n$ hvor n er fra 3 til 20; $-CO-O$ -polypropylenglykol; $-CO-O-A$ hvor A er en C_{1-12} alkylgruppe, cykloalkylgruppe, alkylcykloalkylgruppe, aralkylgruppe eller alkylarylgruppe; og $-CONHB$ hvor B er en C_{5-12} alkylgruppe.

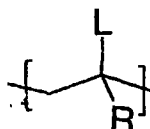
25 3. Fremgangsmåde i henhold til krav 2, karakteriseret ved at i polymer stabilisator med formel (I)
(i) så er gruppen



30 avledet fra én eller flere monomerer som velges fra 2-(N,N-dimetyl-N-(2-metakryloxyetyl)ammonium)etansyre, 2-(trimetylammmonium)etylmetakrylatsalt, 3-(N,N-dimetyl-N-(2-metakryloxyetyl)ammonium)propylsulfonsyre, natriumsaltet av metakrylsyre, mono-2-(metakryloyloxy)etylsuksinat,

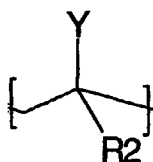
mono-metoksypropylenglykol) mono-metakrylat, styren-4-sulfonsyre, 4-vinylbenzyltrimetylammoniumklorid; 2-N-morfolinoetyl, 2-metakryloksyetyl-fosfonatmetakrylat og 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre;

5 (ii) gruppen



er avledet fra én eller flere monomerer som velges fra 2-aminoethylmetakrylat, 2-hydroksyethylmetakrylat, natriumsaltet av metakrylsyre, mono-2-(metakryloyloksy)etylsuksinat, poly(propylenglykol)mono-metakrylat, 2-metoksy-
 10 4-vinylfenol, 4-vinylbenzylalkohol, 4-vinylfenol, 2,6-dihydroksymetyl-4-metoksytyren, 3,5-dimetoksy-4-hydroksytyren, 2-hydroksy-3-metakryloksypropyl-trimetylammoniumklorid, 3-klor-2-hydroksypropylmetakrylat, 3-hydroksypropylmetakrylat, 2-hydroksy-3-fenoksypropylmetakrylat, dietylen-
 15 glykolmonometakrylat, 2,3-dihydroksypropylmetakrylat, 2-metakryloksyetylglukosid, sorbitolmetakrylat, kaprolakton-2-metakryloksyetyler, 4-hydroksybutylmetakrylat, 2-hydroksypropylmetakrylat, 4-aminostyren, 2-(iso-propylamino)etylstyren, 4-N-(vinylbenzyl)aminosmørsyre, 3-(N-styrylmetyl-2-aminoethylamino)-propyltrimetyloksysilanhidroklorid, N-(3-metakryloksy-2-hydroksypropyl)-3-aminopropyltrietoksysilan, 4-vinylbenzosyre, 4-
 20 ((3-metakryloksy)propoksy)benzosyre og mono-(2-(metakryloksy)etyl)ftalat;
 og

(iii) gruppen



er avledet fra én eller flere av monomerene metylmetakrylat, poly(dimetylsiloksan)mono-metakrylat, monometoksypropylenglykol)mono-metakrylat, vinylestere, vinylhalogener, styren eller eventuelt substituerte styrener.

4. Fremgangsmåte i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at

- (a) når den tverrbindende gruppen i andelen L er hydroksyl eller tiol, så har substansen (ii) som reagerer med de funksjonelle grupper di- eller høyere funksjonalitet, og er et isocyanat, en ester eller et epoksyd; eller
- (b) når den tverrbindende gruppen i andelen L er amino, så har substansen (ii) som reagerer med de funksjonelle gruppene di- eller høyere funksjonalitet, og er et isocyanat, acetoacetoksy, aldehyd, akrylat, vinylsulfon eller epoksyd.

5. Fremgangsmåte i henhold til krav 4,

karakterisert ved at isocyanatet velges fra tolylendiisocyanat og isomerer derav, fenylendiisocyanat og isomerer derav, bifenylendiisocyanater og isomerer og derivater derav; polymetylenpolyfenylendiisocyanater, heksametylendiisocyanat og trimerer derav, og isoforondiisocyanat.

6. Fremgangsmåte for fremstilling av mikrokapsler som omfatter en fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av kravene 1 til 3,

karakterisert ved at substansen (ii) oppløst i den flytende diskontinuerlige fasen er en monomer eller prepolymer som er i stand til å gjennomgå reaksjon for å danne en mikrokapselskallvegg.

7. Fremgangsmåte i henhold til krav 6,

karakterisert ved at monomeren eller prepolymeren velges fra aromatiske diisocyanater, aromatiske polyisocyanater og eventuelt foretrede urea-formaldehyd-prepolymerer.

8. Fremgangsmåte i henhold til hvilke som helst av de foregående krav,

karakterisert ved at den polymere stabilisatoren omfatter fra 0,5 til 8 vekt% av den diskontinuerlige fasen som den stabiliserer.

9. Fremgangsmåte i henhold til krav 8,

karakterisert ved at den polymere stabilisatoren omfatter fra 1 til 4 vekt% av den diskontinuerlige fasen som den stabiliserer.

10. Fremgangsmåte i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den flytende diskontinuerlige fasen har en kjemisk aktiv bestanddel for landbruksformål oppløst eller dispergert deri.
- 5 11. Fremgangsmåte i henhold til krav 10, karakterisert ved at den vandige diskontinuerlige fasen inneholder en suspensjon av en andre agrokjemisk aktiv bestanddel.