

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky. **2002-2751**
(22) Přihlášeno. **10.01.2001**
(30) Právo přednosti. **13.01.2000 JP 2000/4370**
(40) Zveřejněno. **15.01.2003**
(**Věstník č. 1/2003**)
(47) Uděleno. **05.01.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku. **11.02.2009**
(**Věstník č. 6/2009**)
(86) PCT číslo. **PCT/JP2001/000055**
(87) PCT číslo zveřejnění. **WO 2001/051195**

(56) Relevantní dokumenty:

US 5180637; GB 2073697; JP 57140641; JP 60175540

(73) Majitel patentu.

KUREHA CORPORATION, Tokyo, JP

(72) Puvodce:

Igari Yutaka, Iwaki, JP

Hori Yuzi, Iwaki, JP

Okamoto Tsuneo, Iwaki, JP

(74) Zástupce:

Ing. Tomáš Hakr, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

Mikrokapsle a způsob její výroby

(57) Anotace:

Mikrokapsle sestává z částicového materiálu tvořícího jádro a plátkovité vrstvy tvořící povlak, která obsahuje ztuhlou vrstvu koacervátu kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky a vrstvu polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice, které po sobě pokrývají částicový materiál tvořící jádro, přičemž polykondenzát předpolymeru aminové pryskyřice zahrnuje polykondenzát předpolymeru nejméně jednoho druhu pryskyřice zvolené ze skupiny sestávající z močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a guanaminové pryskyřice. Mikrokapsle má uspořádanou laminární strukturu a vnější okraj, který je bez povrchového výstupku nebo připojení srovnatelného s tloušťkou vrstvy povlaku a ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice byla vytvořena polykondenzací předpolymeru aminové pryskyřice s kationtovým modifikačním činidlem, zvoleným ze skupiny sestávající z diethylentriaminu, triethylentetraminu, tetraethylpentaminu, guanidinu, dikyandiamidu, guanylmočoviny, dikyandiamidmravenčanu, dimethylaminoethanolu, diethylaminoethanolu, diethanolaminu, oxazolidinu a polyfenylbiguanidu. Způsob výroby této mikrokapsle sestává z kroku vytváření prvního povlaku, přičemž se hydrofobní materiál jádra míchá s kationtovou aminovou pryskyřicí rozpustnou ve vodě a s aniontovou povrchově aktivní látkou a dále s druhou kationtovou aminovou pryskyřicí rozpustnou ve vodě a aniontovou povrchově aktivní látkou.

Mikrokapsle a způsob její výroby

Oblast techniky

5

10

Předmětný vynález se týká mikrokapsle sestávající se z částicového materiálu tvořícího jádro a plátkovité vrstvy tvořící povlak, která obsahuje ztuhlou vrstvu koacervátu kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky a vrstvu polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice, které po sobě pokrývají částicový materiál tvořící jádro, přičemž polykondenzát předpolymeru aminové pryskyřice zahrnuje polykondenzát předpolymeru nejméně jednoho druhu pryskyřice zvolené ze skupiny sestávající se z močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a guanaminové pryskyřice.

15

20

25

Vynález se rovněž týká způsobu výroby mikrokapsle, sestávajícího se z prvního kroku vytváření povlaku spočívajícího v tom, že se v přítomnosti hydrofobního materiálu tvořícího jádro, dispergovaného ve vodném médiu, míchá kationtová aminová pryskyřice rozpustná ve vodě, aniontová povrchově aktivní látka a kyselý katalyzátor k nastavení pH vodného média na hodnotu 3 až 9 a dispergovaný materiál tvořící jádro se pokrývá ztuhlým koacervátem kationtové aminové pryskyřice a aniontové povrchově aktivní látky a druhého kroku vytváření povlaku, spočívajícího v tom, že se do vodné dispersní kapaliny, obsahující dispergovaný materiál tvořící jádro, opatřený povlakem, přidává předpolymer aminové pryskyřice v přítomnosti kyselého katalyzátoru při hodnotě pH 2 až 7 a předpolymer aminové pryskyřice se polykondenzuje, a tak se na dispergovaném materiálu tvořícím jádro, opatřeném povlakem, vytváří další povlak polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice, přičemž předpolymer aminové pryskyřice obsahuje předpolymer nejméně jednoho druhu pryskyřice zvolené ze skupiny sestávající se z močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a guanaminové pryskyřice.

Dosavadní stav techniky

30

Technika mikrozapouzdřování se široce používá například pro účel ochrany nebo řízení rychlosti uvolňování rozmělněného materiálu jádra nebo obsahu do okolí.

35

40

45

50

Například u způsobů mikrozapouzdřování pro zemědělské chemikálie byly navrženy způsoby, které používají jako filmové materiály tvořící povlak například želatinu, která je ve vodě rozpustným polymerem (například japonská vyložená patentová přihláška JP-A 50-99969), polyamid, polyuretan nebo polyester (JP-A 54-135671), polyvinylacetát nebo polyvinylether (JP-A 55-92136), polyuretan, polymočovinu (JP-A 54-91591) a polyamid, či polymočovinu (JP-A 48-4643). Mikrokapsle, která používá želatinu jako filmový materiál je ale špatně řiditelná z hlediska trvalého chemického účinku kvůli skutečnosti, že se fólie stává v suchém stavu příliš těsná na to, aby umožňovala uvolňování obsahu a film ve vlhkém stavu je nabobtnán a uvolňuje většinu obsahu v krátké době. Dále mikrokapsle získaná vytvořením filmu polymeru rozpustného ve vodě, jako je želatina, a tím, že se film zpevní například její reakcí s aminoplastovým pryskyřičným předpolymerem (JP-A 52-38097), nemůže být bez nevýhody, že se ve vlhkém stavu obsah zakrátko uvolní. Mikrokapsle zahrnující filmové materiály z polymočoviny, polyamidu, polyuretanu atd. se vyrábějí mezifázovou polymerací, pro kterou musí být jeden z monomerů pro vytváření filmového polymeru rozpustný v materiálu tvořícím jádro, a která tedy není použitelná na materiál tvořící jádro, který nemá schopnost rozpuštění monomeru. Mezifázová polymerace má navíc nevýhody, že určitá část monomeru může zůstat nezureagována, což nepříznivě ovlivňuje materiál tvořící jádro, schopný rozpouštět monomer a účinek materiálu tvořícího jádro se snižuje když je materiál tvořící jádro reaktivní s monomerem.

55

K dalším mikrozapouzdřovacím způsobům patří způsob používání močovinoformaldehydového polykondenzátu samotného (japonský patentový spis JP-B 46 30282) a způsob dispergování materiálu, který má být zapouzdřen v dispersním médiu v přítomnosti reaktivního tenzidu, načež

se pak tenzid nevratně převádí na jeho nerozpustný stav, aby se vytvořila primární suspenzní kapalina pro kapsle, provede se zamíchávání aminoplastového prekondenzátového roztoku do primární suspenzní kapaliny a převedení aminoplastového prekondenzátu na nerozpustný stav, aby se vytvořila sekundární kapslovou suspenzní kapalina obsahující mikrokapsle, opatřené
 5 povlakem tvořícím zesílenou filmovou stěnu (JP-A 46-7313). Druhý způsob používající amino-
 plastový prekondenzát pro vytváření filmové stěny je ale nevyhnutelně doprovázen agregací
 vyrobených mikrokapslí, což vede k agregovaným částicím. Výsledkem je, že se stane velmi
 obtížným řízení rychlosti uvolňování materiálu tvořícího jádro a získávání mikrokapslí v izolova-
 ném práškovém stavu.

10 Co se týče mikrokapsle obsahující materiál tvořící jádro, který je rovnoměrně pokrytý povlakem
 filmového materiálu z aminové pryskyřice, jako je melaminová pryskyřice, (thio)močovinová
 pryskyřice nebo benzoguanaminová pryskyřice, byl již přihlašovatelem navržen způsob výroby
 mikrokapsle obsahující filmový materiál z aminové pryskyřice a ve vodě rozpustné kationtové
 15 pryskyřice v přítomnosti aniontové povrchové aktivní látky (JP-B 02-29642, vyložená patentová
 přihláška GB-A 2 113 170). Podle tohoto způsobu je polykondenzace předpolymeru aminové
 pryskyřice způsobena v přítomnosti malých množství kationtové pryskyřice rozpustné ve vodě a
 aniontové povrchové aktivní látky, které mají vzájemně opačné polaritu nábojů, čímž se umožní
 vytvořit dispersní kapalinu, která je mnohem stabilnější, než jak je tomu v případě nepřítomnosti
 20 těchto dvou materiálů, čímž se získávají rovnoměrné mikrokapsle.

Podle další studie v rámci předmětného vynálezu ale není rovnoměrnost vrstvy povlaku kapslí,
 získaných způsobem podle výše uvedené GB-A 2 113 170 dostatečná a dá se pozorovat nadále to,
 že se objevují značné části izolovaných nebo agregovaných částic jen filmového materiálu samot-
 25 ného, neobsahujících materiál tvořící jádro, jakož i to, že se objevují agregované mikrokapsle a
 nepokryté částice materiálu tvořícího jádro. Izolované nebo agregované částice filmového mate-
 riálu samotného a agregované mikrokapsle se dají oddělit od mikrokapslí s produktem, ale to
 vede k nižšímu výtěžku výrobku spolu s přítomností izolovaného materiálu tvořícího jádro a
 nedostatečná jednotnost vrstvy tvořící povlak přirozeně vede k snižování účinnosti výrobku.

30 US 5 180 637 popisuje mikrokapsli s dvojitou stěnou, mající jádro z hydrofobní látky s primární
 stěnou a sekundární stěnou, které jsou vytvořené kolem něj. Primární stěna se sestává z aminové
 pryskyřice a sekundární stěna se sestává z polyiontového komplexu kationtové polyamid-epi-
 halohydrinové pryskyřice s polystyrenovou sulfonovou kyselinou a/nebo její solí.

35 GB 2 073 697 popisuje mikrokapsli mající vnitřní vrstvu reakčního produktu sloučeniny obsahu-
 jící aktivní vodík a polyisokyanátové sloučeniny nebo jeho předpolymeru a druhé vnější vrstvy
 nerozpustné aminové pryskyřice.

40 DE-C 3743427 se týká způsobu vytváření mikrokapslí hydrofobních olejů se složkami které
 vytvářejí barevné reakce, které jsou v nich rozpuštěny, pro systémy s barevnou reakcí, přičemž
 hydrofobní olej, který obsahuje složku pro vytváření barevné reakce v roztoku, se vmíchává za
 intenzivního míchání do vodného média obsahujícího směs pro stabilizaci disperze, přičemž se
 vznikající disperze oleje ve vodě okyseluje a běžným způsobem se vytváření kapsle aminového
 45 plastu, přičemž vodné médium obsahuje ve vodě rozpustný aniontový, sulfonovaný mela-
 min/formaldehydový předkondenzát a ve vodě rozpustnou kationtovou sloučeninu takového typu,
 který vytváří ve vzájemné reakci směs, která stabilizuje disperzi. Také se popisují mikrokapsle
 získané tímto způsobem a jejich specifické použití na reakčně kopírující papír. Získávají se
 neaglomerující, suché mikrokapsle sušením za rozprašování disperze kapslí.

50

Podstata vynálezu

Hlavním úkolem předmětného vynálezu je poskytovat mikrokapsle mající na hydrofobním materiálu tvořícím jádro rovnoměrnější vrstvu, která tvoří povlak a také způsob účinné výroby těchto rovnoměrných mikrokapslí s extrémním potlačením výskytu izolovaného nebo agregovaného filmového materiálu samotného, agregovaných mikrokapslí a izolovaného materiálu tvořícího jádro.

Podle další studie v rámci předmětného vynálezu, zaměřené na splnění výše uvedeného úkoly, bylo zjištěno, že je velmi účinné používat u výše uvedeného způsobu podle JP-B 2- 29642 kationtovou aminovou pryskyřici rozpustnou ve vodě a aniontovou povrchově aktivní látku, použitou jako činidlo k zlepšení afinity mezi předpolymerem aminové pryskyřice a částicemi tvořícími jádro, jako činidel k vytváření povlaku z koacervátového filmu pokrývacího materiál tvořící jádro před přidáním předpolymeru aminové pryskyřice, aby se pokryly částice materiálu tvořícího jádro postupně ztuhlou vrstvou koacervátu a polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice.

V první podobě předmětného vynálezu se poskytuje mikrokapsle, sestávající se z částicového materiálu tvořícího jádro a plátkovité vrstvy tvořící povlak, která obsahuje ztuhlou vrstvu koacervátu kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky a vrstvu polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice, které po sobě pokrývají částicový materiál tvořící jádro, přičemž polykondenzát předpolymeru aminové pryskyřice zahrnuje polykondenzát předpolymeru nejméně jednoho druhu pryskyřice zvolené ze skupiny sestávající se z močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a guanaminové pryskyřice, která podle vynálezu spočívá v tom, že mikrokapsle má uspořádanou laminární strukturu a vnější okraj, který je bez povrchového výstupku nebo připojení srovnatelného s tloušťkou vrstvy povlaku a ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice byla vytvořena polykondenzací předpolymeru aminové pryskyřice s kationtovým modifikačním činidlem, zvoleným ze skupiny, sestávající se z diethylentriaminu, triethyltetraminu, tetraethylenpentaminu, guanidinu, dikyandiamidu, guanylmočoviny, dikyandiamidformiátu, dimethylaminoethanolu, diethylaminoethanolu, diethanolaminu, oxazolidinu a polyfenylbiguanidu.

U mikrokapsle je předpolymerem aminové pryskyřice, vytvářejícím vrstvu polykondenzátu, s výhodou směs předpolymeru močovinové pryskyřice a předpolymeru melaminové pryskyřice.

U této mikrokapsle je předpolymerem aminové pryskyřice s výhodou směs předpolymeru močovinové pryskyřice, vytvořeného reakcí 0,6 až 4,0 molu formaldehydu na 1 mol močoviny a předpolymeru melaminové pryskyřice, vytvořeného reakcí 1,0 až 9,0 molu formaldehydu na 1 mol melaminu, při míscím poměru zvoleném tak, že mikrokapsle má vrstvu povlaku v množství 0,02 až 1,0 g na 1 g jádrového materiálu.

U mikrokapsle je dále vodorozpustnou kationtovou aminovou pryskyřicí s výhodou ve vodě rozpustná kationtová močovinová pryskyřice.

Mikrokapsle má s výhodou průměrnou velikost částic nejvýše 100 μm .

U mikrokapsle je aniontová povrchově aktivní látka s výhodou v množství 0,05 až 0,8 hmotn. dílů na 100 hmotn. dílů materiálu jádra.

U mikrokapsle materiál tvořící jádro s výhodou obsahuje agrochemikálii.

U mikrokapsle má laminární vrstva povlaku s výhodou charakteristiku postupného uvolňování materiálu jádra.

U mikrokapsle je materiálem tvořícím jádro s výhodou lubrikant, anorganický materiál, látka tvořící barvu nebo katalyzátor.

5 Ve druhé podobě předmětný vynález poskytuje způsob výroby mikrokapsle, sestávající se z prvního kroku vytváření povlaku spočívajícího v tom, že se v přítomnosti hydrofobního materiálu tvořícího jádro, dispergovaného ve vodném médiu, míchá kationtová aminová pryskyřice rozpustná ve vodě, aniontová povrchově aktivní látka a kyselý katalyzátor k nastavení pH vodného média na hodnotu 3 až 9 a dispergovaný materiál tvořící jádro se pokrývá ztuhlým koacervátem kationtové aminové pryskyřice a aniontové povrchově aktivní látky a druhého kroku vytváření povlaku, spočívajícího v tom, že se do vodné dispersní kapaliny, obsahující dispergovaný materiál tvořící jádro, opatřený povlakem, přidává předpolymer aminové pryskyřice v přítomnosti kyselého katalyzátoru při hodnotě pH 2 až 7 a předpolymer aminové pryskyřice se polykondenzuje, a tak se na dispergovaném materiálu tvořícím jádro, opatřeném povlakem, vytváří další povlak polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice, přičemž předpolymer aminové pryskyřice obsahuje předpolymer nejméně jednoho druhu pryskyřice zvolené ze skupiny sestávající se z močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a guanaminové pryskyřice, který podle vynálezu spočívá v tom, že v kroku vytváření prvního povlaku se hydrofobní materiál jádra nejprve míchá s jednou z ve vodě rozpustných kationtových aminových pryskyřic a aniontovou povrchově aktivní látkou a potom s druhou ve vodě rozpustnou kationtovou aminovou pryskyřicí a aniontovou povrchově aktivní látkou a ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice použitá v kroku vytváření prvního povlaku, se vytvářela polykondenzací předpolymeru aminové pryskyřice s kationtovým modifikačním činidlem zvoleným ze skupiny sestávající se z diethylen-triaminu, triethylen-tetraminu, tetraethylen-pentaminu, guanidinu, dikyandiamidu, guanylnmočoviny, dikyandiamidformiátu, dimethylaminoethanolu, diethylaminoethanolu, dietahnolaminu, oxazolidinu a polyfenylbiguanidu.

U způsobu je v kroku vytváření prvního povlaku ve vodném médiu s výhodou přítomen kyselý katalyzátor k nastavení pH na hodnotu 4 až 6.

30 U způsobu dále s výhodou první krok vytváření povlaku zahrnuje krok, že se kontinuálně míchá vodný roztok kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a vodný roztok aniontové povrchově aktivní látky, přičemž nejméně jeden z nich obsahuje materiál tvořící jádro, který je v něm dispergovaný.

35 Hydrofobní materiál tvořící jádro se s výhodou nejprve disperguje ve vodném roztoku aniontové povrchově aktivní látky.

U způsobu je předpolymerem aminové pryskyřice, používaným v kroku vytváření druhého povlaku, s výhodou směs methylované močovinové pryskyřice a methylované melaminové pryskyřice.

U způsobu se methylované aminové pryskyřice s výhodou provádí při pH 7 až 9.

45 U způsobu je předpolymer aminové pryskyřice s výhodou směs předpolymeru močovinové pryskyřice, vytvořeného reakcí 0,6 až 4,0 molu formaldehydu na 1 mol močoviny a předpolymeru melaminové pryskyřice vytvořeného reakcí 1,0 až 9,0 molu formaldehydu na 1 mol melaminu při směřovaném poměru zvoleném tak, že mikrokapsle má vrstvu povlaku v množství 0,02 až 1,0 g na 1 g materiálu jádra.

50 U způsobu je aniontovou aminovou pryskyřicí rozpustnou ve vodě s výhodou kationtová močovinová pryskyřice rozpustná ve vodě.

55 U způsobu je krokem vytváření druhého povlaku s výhodou vytváření povlaku v krocích, ve kterých se mikrokapsle částečně pokrývá polykondenzátem a potom se přidává další kyselý katalyzátor během dokončování polykondenzace.

V další podobě předmětný vynález poskytuje mikročástici získatelnou výše uvedeným způsobem.

5 Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže osvětlen pomocí výkresů, na kterých jednotlivé obrázky znázorňují následující:

10 obr. 1 je technologické schéma systému zařízení na provádění způsobu výroby mikrokapslí podle předmětného vynálezu,

obr. 2 až 7 jsou mikrofotografie, všechny se zvětšením 1×10^4 mikrokapslí připravených v příkladu 1, srovnávacím příkladu 1, příkladu 3, srovnávacím příkladu 3, příkladu 4 a srovnávacím příkladu 4,

15 obr. 8 je graf znázorňující naměřené míry vymývání do vody u mikrokapslí připravených ve srovnávacích příkladech 8, 9 a 10 a příkladech 5 a 6.

Příklady provedení vynálezu

20 Výhodné provedení způsobu výroby mikrokapsle podle předmětného vynálezu bude nyní popsáno podrobněji s odkazem tak, jak to potřeba vyžaduje, na obr. 1, který znázorňuje systém zařízení na provádění vynálezu.

Krok vytváření prvního povlaku:

25 V kroku vytváření prvního povlaku se kationtová aminová pryskyřice rozpustná ve vodě a aniontová povrchově aktivní látka navzájem smíchají v přítomnosti hydrofobního materiálu tvořícího jádro, dispergovaného ve vodném médiu tak, aby se dispergovaný materiál tvořící jádro pokryl povlakem koacervátu kationtové aminové pryskyřice a aniontové povrchově aktivní látky.
30 U zařízení podle obr. 1 se toho dosahuje přiváděním výše zmíněných materiálů do emulgačního dispergačního zařízení 8, jehož výhodným příkladem je horizontální vysokorychlostní míchadlo střížného typu „TK Hi-line Mill“, vyrobené firmou Tokushu Kika Kogyo K.K., na míchání disperse materiálů.

35 Materiál 1 tvořící jádro dispergovaný v rozpouštědle nerozpustném ve vodě a vodný roztok 2 aniontové povrchově aktivní látky se dodávají v požadovaném poměru do emulgačního dispergačního aparátu 8 přes příslušná dávkovací čerpadla 1p a 2p. Na druhé straně se kontinuálně dodává ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice 3 jako další složka pro vytváření koacervátu spolu s teplou vodou 4 a vodným roztokem 5 činidla tvořícího pufr pH, například
40 5% vodného roztoku triethanolaminu ($N(EtOH)_3$) pomocí příslušných dávkovacích čerpadel 3p, 4p a 5p do první mísicí nádoby 7 emulzní matečné kapaliny, kde jsou navzájem rovnoměrně smíchány. Podobně s tím se dodává kyselý katalyzátor 6, například 5% vodný roztok kyseliny citrónové (CA) přes dávkovací čerpadlo 6p do první mísicí nádoby 7 ke kontinuálnímu seřizování pH směsné kapaliny k vytvoření emulzní matečné kapaliny. Takto vytvořená emulzní matečná kap-
45 lina se zavádí přes dávkovací čerpadlo 7p spolu s výše uvedeným materiálem 1 tvořícím jádro a vodným roztokem 2 aniontové povrchově aktivní látky do emulgačního dispergačního aparátu 8, takže jsou navzájem smíchávány, s výhodou ihned před stříhacími a míchacími zuby v emulgačním dispergačním aparátu 8. Díky vysoko rychlostnímu dispergačnímu míchání v emulgačním materiálu dispergačním aparátu 8 se částice hydrofobního tvořícího jádro pokrý-
50 vají koacervátem z kationtové aminové pryskyřice a aniontové povrchově aktivní látky, která byla do určité míry ztužena.

Níže se popisuje podrobně první krok vytváření povlaku.

Materiál tvořící jádro:

Výhodnou skupinou příkladů hydrofobních materiálů tvořících jádro jsou agrochemikálie, kam patří insekticidy, fungicidy, herbicidy, virucidy a atraktanty. Jiné příklady hydrofobního materiálu vhodného pro mikrozapouzdřování mohou zahrnovat lubrikanty, anorganické materiály, látky tvořící barvu, adheziva a parfém. Tyto hydrofobní materiály mohou být buď tuhé, nebo kapalné. Konkrétními příklady hydrofobních materiálů vhodných k mikrozapouzdřování mohou být:

jako agrochemikálie:

insekticidy, jako je chlorpyrifos, ethoprofos, NAC (karbaryl), BPPS (propargit), MEP (fenitrothion), diazinon, DDVP (dichlorvos), chlorobenzilát, propafos, disulfoton, CVP (chlorfenvinfos), CVMP (tetrachlorvinfos), CYAP (kyanofos), isoxathion, pyridafenthion, chlorpyrifos-methyl, malathion, PAP (fenthoát), DMTP (methidathion), sulprofos, pyraklofos, DEP (trichlorfon), EPN, MIPC (isoprokarb), BPMC (fenobukarb), XMC, karbosulfan, benfurakarb, furathiokarb, fenprothrin, fenvalerát, cykloprothrin, ethofenprox, silafluofen, bensultap, imidaklopid, acetamiprid, buprofezin, endosulfan, fipronil, chlorfenapyr, DCIP, fosthiazát, přírodní pyrethriny a syntetické pyrethriny, jako jsou allethrin a tralomethrin, fungicidy, jako je pro-benazol, isoprothiolan, IBP (iprobenfos), EDDP (edifenphos), iminoktadinalbesilát, TPN (chlorothalonil), BCM (benzimidazol, dichlofluamid, TBZ (thiabendazol), oxin-měď, zineb, maneb, mankozeb, thiram, tolklofos-methyl, fitalid, pyroquilon, karpropamid, thiofanát-methyl, iprodion, benomyl, procymidon, mepronil, flutolanil, triflumizol, prochloraz, azoxystrobin, kresoximmethyl, mtominostrobin, dazomet, diklomezin, pencycuron a dithianon;

herbicidy, jako je butachlor, oxadiazon, bentazon, DBN (dichlobenil), pyributikarb, cyhalofop-butyl, ACN (quinoclamín), orbenkarb, molinát, thenylchlor, klomeprop, fenmedifam, bromobutid, naproanilid, thiobenkarb, quizalofop-ethyl, mefenacet, kafenstrol, asulam, DCMU (diuron), linuron, daimuron, bensulfuron-methyl, pyrazosulfuron-ethyl, imazosulfuron, atrazin, ametryn, PAC (chloridazon), bentazon, pyrazolynát, benfluralin, pyrazoxyfen, benzošenap, trifluralin, pendimethalin, piperofos, butamifos, glyfoát isopropylamonium, glufosinát-amonium, DCBN (chlorthiamid) a sethoxydim;

biotické agrochemikálie, jako je BT (bacillus thuringiensis berliner);

atraktanty, jako je codlélure surflure, smalure a fycilure;

inhibitory růstu rostlin, jako je forchlorfenuron, unikonazol a piperonylbutoxid;

rodenticidy, jako je kumatetralyl a chlorofacinon a repelenty.

Výše zmíněné názvy účinných složek agrochemikálií jsou obecné názvy uvedené v publikaci „Agricultural Chemical (Nohyaku) Handbook (Agrochemická příručka), vydání 1998, vydavatel: Nippon Shokubutsu Boeki Kyokai, Japonsko.

K příkladům hydrofobních materiálů tvořících jádro, jiných než jsou agrochemikálie patří:

lubrikanty, jako je převodový olej, strojní olej, silikonový olej, vosk a kapalný parafin;

anorganické materiály, jako je oxid titaničitý, titaničitan baria a toner (magnetický prášek);

pryskyřice obsahující fluor, jako je PTFE (polytetrafluorethylen);

látky tvořící barvu, jako jsou leukobarviva, barviva, pigmenty a tiskové inkousty;

detekční činidla, jako jsou paradiové sloučeniny (detektor uniklého vodíku) a bromové sloučeniny (amoniový detektor) a katalyzátory, včetně promotorů vulkanizace, jako je PX (ethyl-N-fenyldithiokarbamat zinečnatý), který se přidává do kaučuku a činidla proti vlivům povětrnosti, jako je PA (1-(N-fenylamino)naftalen) a AD (dialkyldifenylamin), které se přidávají například do pneumatik, zejména dvouvrstvých pneumatik a do kaučuku na podrážky bot;

aditiva (plastifikátory) do plastických hmot a kaučuků, jako je DEP (diethylftalát), BPO (benzoylperoxid), DBF (dibutylfumarát), DBS (dibutylsebakát), thiokol TP;

nadouvadla (těkavá organická rozpouštědla), parfémová léky.

Tyto hydrofobní materiály mohou být mikrozapouzdřené pro jednotlivé druhy individuálně, ale mohou být i mikrozapouzdřené jako dva nebo více druhů společně, pokud jsou chemicky stabilní když jsou přítomny spolu. Dále v případě, kdy je hydrofobní materiál tvořící jádro kapalina, může být rozpuštěna ve vodě nerozpustným rozpouštědlem, jako je xylen, toluen, petrolej nebo rostlinný olej pro účely zmírnění zápachu, toxicity, těkavosti atd. V případě, kdy je hydrofobní materiál tvořící jádro tuhý, může být mikrozapouzdřen tak, jak je nebo po roztavení na teplotu nad jeho teplotou tání nebo po rozpuštění v rozpouštědle nerozpustném ve vodě, jako je xylen, toluen nebo petrolej.

Aniontová povrchově aktivní látka:

Aniontová povrchově aktivní látka 2 se používá k vytvoření koacervátu, který primárně pokryje částice materiálu tvořícího jádro spolu s ve vodě rozpustnou kationtovou aminovou pryskyřicí, která je popsána níže. K jejím příkladům patří soli alifatické kyseliny, soli esteru sulfátu vyššího alkoholu, soli alkylbenzensulfonové kyseliny, kondenzáty formalinu a naftalensulfonové kyseliny a soli alkyl-naftalensulfonové kyseliny, přičemž nejvýhodnější je dodecylbenzensulfonát sodný (např. „NEOPELEX“, vyráběný firmou Kau K.K., jako příklad komerčního výrobku). Aniontová povrchově aktivní látka se může s výhodou použít v množství 0,05 až 0,8 hmotn. dílů, zejména 0,10 až 0,40 hmotn. dílů, na 100 hmotn. dílů materiálu tvořícího jádro.

Ve vodě rozpustná kationtová aminopryskyřice:

Ve vodě rozpustná kationtová aminopryskyřice 3 je ve vodě rozpustný předpolymer aminové pryskyřice získaný převedením předpolymeru aminové pryskyřice (jmenovitě předpolymeru (thio)močovino(-formaldehydové) pryskyřice, melamin(-formaldehydové) pryskyřice nebo benzoguanamin(-formaldehydové) pryskyřice tak, jak se používá v druhém kroku vytváření povlaku, který je popsán níže reakcí s kationtovým modifikačním činidlem. Například předpolymer močovinoformaldehydové pryskyřice může být podroben polykondenzaci známým způsobem spolu s kationtovým modifikačním činidlem, jako je diethylentriamin, triethylentriamin, tetraethylen-pentamin, guanidin, dikyanamid, guanylmočovina, dikyandiamidformiát, dimethylaminoethanol, diethylaminoethanol, diethanolamin, oxazolidin, polyfenyl-biguanid nebo podobně. Jejich zvláště výhodným příkladem může být předpolymer močovinoformaldehydové pryskyřice modifikovaný diethylentriaminem, triethylentetraminem nebo tetraethylenpentaminem (jejich reprezentativním komerčně dostupným výrobkem může být diethylentriaminem modifikovaný výrobek dostupný pod obchodním názvem „U-RAMIN P-1500“, od firmy Mitsui Kagaku K.K.). Ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice se může s výhodou použít v množství 5 až 50 hmotn. dílů, s výhodou 10 až 25 hmotn. dílů na 100 hmotn. dílů materiálu tvořícího jádro.

Kyselý katalyzátor:

Kyselý katalyzátor 6 se přidává k nastavení pH dispersní kapaliny v emulgačním dispergačním aparátu 8 na hodnotu 3 až 9, s výhodou 3 až 7, výhodněji 4 až 6, čímž se vytváří mírně ztuhlý koacervátový film na částicích materiálu tvořícího jádro. K jeho příkladům patří organické kyseliny, jako je kyselina mravenčí, kyselina octová a kyselina citrónová, anorganické kyseliny, jako je chlorovodíková kyselina, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina fosforečná a kyselé nebo snadno hydrolyzovatelné soli, jako je síran hlinitý, oxychlorid titaničitý, chlorid hořečnatý, chlorid amonný, dusičnan amonný, síran amonný a octan amonný. Tyto kyselé katalyzátory se mohou použít osamoceně nebo ve směsi dvou a více druhů. Z výše uvedených jsou zvláště výhodné jako kyselý katalyzátor kyselina octová, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová a kyselina citrónová, zvláště výhodná je kyselina citrónová z hlediska snadnosti nastavení pH a z hlediska funkčnosti při potlačování výskytu částic izolovaného materiálu tvořícího jádro a agregace mikročástic. Když je pH dispersní kapaliny v prvním kroku vytváření povlaku mimo výše uvedené rozsahy, objevuje se shlukování částic materiálu tvořícího jádro pokrytých koacervátovým filmem.

Pořadí směřování:

V příkladu aparátového systému znázorněného na obr. 1 pro míchání kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě 3 a aniontové povrchově aktivní látky 2 se materiál tvořící jádro 1 nejprve
 5 míchá s vodným roztokem aniontové povrchově aktivní látky 2. Tento režim je žádoucí pro rovnoměrné pokrytí částic materiálu tvořícího jádro koacervátem, ale je také možné nejprve míchat materiál tvořící jádro 1 s vodným roztokem kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě 3 a potom míchat výslednou kapalnou směs s vodným roztokem aniontové povrchově aktivní látky 2. V případě kdy jsou současně přítomny kationtová aminová pryskyřice a aniontová povrchově
 10 aktivní látka, mající vzájemně odlišná znaménka nábojů, bude tvorba koacervátu nerovnoměrná a povede k vytváření velkého množství agregovaných částic, pokud se prodlouží společná přítomnost těchto materiálů před dispergováním. Doba míchání, tj. doba společné přítomnosti do disperse by měla být potlačena na nejvýše 10 sekund, s výhodou jen na několik sekund, zejména s výhodou nanejvýše na 1 sekundu.

15

Podmínky dispergování:

Výhodné podmínky pro dispergování hydrofobního materiálu tvořícího jádro v emulgačním dispergačním aparátu 8 mohou zahrnovat teplotu 20 až 70 °C, výhodněji 30 až 50 °C a intenzitu
 20 míchání v případě kapalného materiálu tvořícího jádro se může s výhodou nastavit tak, aby poskytovala disperzi částic pokrytých koacervátem s průměrem (průměr kapiček) 1 až 100 µm, s výhodou 1 až 50 µm, ještě výhodněji 2 až 20 µm, zejména 2 až 10 µm z hlediska vlastností výsledné mikrokapsle.

25

Druhý krok vytváření povlaku:
(první stupeň polykondenzace)

Emulzní dispersní kapalina obsahující koacervátem pokryté částice připravené v emulgačním dispergačním aparátu 8 se potom dodává spolu s odděleně vytvořenou kapalinou s disperzí předpolymeru aminové pryskyřice do polykondenzační nádoby 10 prvního stupně, s výhodou poté, co
 30 byla podrobena předběžnému mísení v druhé mísící nádobě 9. V polykondenzační nádobě 10 prvního stupně se provádí polykondenzace předpolymeru aminové pryskyřice a současně se částice materiálu tvořícího jádro pokryté povlakem koacervátu pokrývají druhou vrstvou povlaku, která obsahuje výsledný polykondenzát.

35

Předpolymer aminové pryskyřice:

Předpolymer aminové pryskyřice používaný v kroku vytváření druhého povlaku je (nesubstituovaný nebo substituovaný) methylolový derivát vytvořený adiční reakcí mezi polyaminovou sloučeninou, jako je (thio)močovina, melamin nebo benzoguanamin, a aldehydovou sloučeninou, jako je formaldehyd, acetaldehyd nebo glutaraldehyd.
 40

V příkladu systému podle obr. 1 se provádí vytváření druhé vrstvy povlaku kompozitního filmu ze dvou druhů předpolymeru močovinové pryskyřice a předpolymeru melaminové pryskyřice.
 45 Podle obr. 1 se dodává močovina 11 (vodný roztok) a formalin 12 v předepsaném poměru přes příslušná dávkovací čerpadla 11p, 12p do spodku první reakční nádoby 13 na předpolymer močovinové pryskyřice, takže výsledný kapalný předpolymer močovinové pryskyřice se odtahuje z horní části první reakční nádoby 13. Dále se melamin 14 (vodná disperze) a formalin 12 dodávají v předepsaném poměru přes příslušná dávkovací čerpadla 14p, 12pp na spodek druhé reakční
 50 nádoby 15 na předpolymer melaminové pryskyřice, takže výsledný kapalný předpolymer melaminové pryskyřice se odtahuje z horní části druhé reakční nádoby 15 a dodává se spolu s kapalným předpolymerem močovinové pryskyřice z první reakční nádoby 13 do druhé mísící nádoby 9 nebo do polykondenzační nádoby 10 prvního stupně.

Aby se získával mikrokapslový produkt se stabilní jakostí, je nutné řídit rychlost polykondenzace (rychlost tvoření methylenového můstku) tak, aby byla na optimální hodnotě, čímž se řídí těsnost výsledného filmu povlaku. Bylo zjištěno, že rychlost vytváření methylenového můstku je silně ovlivněna stupněm methylolace. Proto v provedení podle obr. 1 jsou první reakční nádoba 13 a druhá reakční nádoba 15, každá zvlášť, vybaveny pro nezávislé řízení kroků vytváření předpolymeru pryskyřice, což jsou methylolační kroky s ohledem na předpolymer močovinové pryskyřice a předpolymer melaminové pryskyřice. První reakční nádoba 13 a druhá reakční nádoba 15 jsou vertikální reakční nádoby vybavené plochými lopatkovými míchadly. V druhé reakční nádobě 15 jsou přepážky vytvořeny jenom v horní polovině nádoby tak, aby se zabránilo srážení dosud nezreagovaných melaminových částic v dolní polovině 2. reakční nádoby 15.

Podmínky pro vytvoření předpolymeru pryskyřice zahrnují pH 5 až 9, s výhodou 7 až 9, ještě výhodněji 7,5 až 8,5 z hlediska stability methylolačního stupně. Mimo výše uvedené rozsahy, tj. ve vysloveně kyselé nebo alkalické oblastech, mají výsledné mikrokapsle tendenci agregovat. Reakční teplota pro vytváření předpolymeru močovinové pryskyřice je 50 až 80 °C, s výhodou 60 až 75 °C, a reakční teplota pro vytváření předpolymeru melaminové pryskyřice je 40 až 70 °C, s výhodou 50 až 65 °C, a to kvůli stabilitě methylolačního stupně.

Mikrokapsle podle předmětného vynálezu mohou mít průměrnou velikost částic (průměr) zvolenou libovolně v rozsahu 1 až 100 µm, s výhodou 2 až 20 µm a tloušťka filmu povlaku se libovolně dá měnit v rozsahu 0,05 až 3 µm. Mikrokapsle vytvořené podle předmětného vynálezu může mít rychlost úniku materiálu tvořícího jádro do vody skrz film mikrokapsle, která může být řízena tak, jak je to žádoucí. Řízení se dá dosáhnout změnou obsahu formamidu v pryskyřičném předpolymeru, změnou množství pryskyřičného předpolymeru vůči materiálu tvořícímu jádro nebo změnou poměrů mezi močovinovým, melaminovým anebo benzoguanaminovým pryskyřičným předpolymerem. Poměr mezi formaldehydem a močovinou, melaminem nebo benzoguanaminem, které tvoří druhou pryskyřici povlaku, může značně ovlivňovat celkové chování mikrokapsle produktu. Formaldehyd může být obsažen v množství 0,6 až 4,0 mol, s výhodou 1,6 až 7,0 mol na 1 mol melaminu a 0,6 až 4,0 mol, s výhodou 0,8 až 4,0 mol na 1 mol benzoguanaminu. Poměry mezi močovinou, melaminem a benzoguanaminem mohou být voleny libovolně tak, aby se získal film povlaku na mikrokapsli s těsností a tloušťkou řízenou tak, aby se zabezpečila pevnost filmu, permeabilita a rychlosti úniku materiálu tvořícího jádro do vody, která je vhodná pro zamýšlená použití. Předpolymer pryskyřice se dá s výhodou použít k vytvoření filmu v rozsahu 0,02 až 1,0 g/l g materiálu tvořícího jádro.

První stupeň polykondenzace:

Dispersní kapalina, obsahující koacervátem pokryté částice materiálu tvořícího jádro a kapaliny předpolymeru aminové pryskyřice (methylolového derivátu) z první reakční nádoby 13 a druhé reakční nádoby 15, zavedené do polykondenzační nádoby 10 prvního stupně, s výhodou přes druhou mísicí nádobu 9, se nejprve podrobují vytváření methylenového můstku (methylolace nebo polykondenzace) konverzí z methylolového derivátu přidáváním relativně nízké koncentrace kyselého katalyzátoru 16, například 10% vodného roztoku kyseliny citrónové, přičemž methylolační produkt se ukládá na periferní povrchy částic materiálu tvořícího jádro pokrytého povlakem koacervátu, aby se iniciovalo vytváření filmu druhého povlaku. Během tohoto období se může případně objevovat výrazné zvýšení viskozity v reakční polykondenzační nádobě 10, takže se dovnitř přivádí zředěvací voda pomocí dávkovacího čerpadla 4pp, aby se potlačilo zvýšení viskozity v systému. Během prvního stupně polykondenzace se dá pH řídit v rozsahu od 2 do 7, s výhodou od 2 do 5, a reakční teplota se dá řídit v rozsahu 15 až 80 °C, s výhodou 30 až 70 °C.

Polykondenzační nádoba 10 prvního stupně může být s výhodou vertikální reakční nádoba vybavená plochým lopatkovým míchadlem a obvodová rychlost míchadla může být s výhodou v rozsahu 0,6 až 2,0 m/s. Příliš nízká obvodová rychlost způsobuje agregaci mikrokapslí a nadměrně velká obvodová rychlost může bránit účinnému vytváření filmu, protože se tím brání shlukování výsledného polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice.

Druhý stupeň polykondenzace:

5 Disperzní kapalina odtažená z polykondenzační nádoby 10 prvního stupně a obsahující mikro-kapsle částečně pokryté polykondenzátem (methylační produkt) prepolymeru aminové pryskyřice se potom dále dodává do polykondenzačních nádob 18a až 18d druhého stupně, zapojených do série, kde se dokončuje vytváření povlaku ukládáním methylačního produktu a disperzní kapalina 19 obsahující mikrokapsle výrobku se získá z poslední polykondenzační nádoby 18d.

10 Kapalina 19 obsahující mikrokapsle se dá použít na různá použití taková, jaká je.

Disperze může být alternativně dále podrobena dehydrataci, sušení a dalšímu třídění podle potře-
by, aby se získaly mikrokapsle jako práškový produkt. Druhý stupeň polymerace je způsob jak
poskytnout dobu potřebnou k dokončení nutné polykondenzace a dosažení stabilního filmového
15 útvaru. Zdržná doba v polykondenzačních nádobách 18a až 18d druhého stupně může být
s výhodou dostačující k dosažení celkové zdržné doby, včetně polykondenzační nádoby 10 prv-
ního stupně, činící 10 až 96 hodin, výhodněji 15 až 48 hodin. Reakční teplota pro druhý stupeň
polykondenzace je 15 až 80 °C, s výhodou 30 až 70 °C, a pH je 2 až 7, s výhodou 2 až 5.
K tomuto účelu se dává přednost tomu, aby se do některé z polykondenzačních nádob 18a až 18d
20 přidala relativně vysoká koncentrace kyselého katalyzátoru 17, např. 30% vodný roztok kyseliny
citronové. Druhý stupeň polykondenzace je mimochodem dlouhá doba relativně mírné reakce,
takže je možné odstranit skupinu vsádkových reakčních nádob, které všechny mají relativně veli-
ký objem, který je souměřitelný s výstupní kapacitou polykondenzační nádoby 10 prvního
stupně, a postupovat s polymerací druhého stupně vářkově tím, že se přebírá výstupní kapalina
25 z nádoby 10 s přepínáním do jedné ze skupiny nádob, které se používají střídavě.

Výše bylo jako výhodné provedení způsobu výroby mikrokapslí podle předmětného vynálezu
popsáno provedení, které používá kontinuální výrobní aparát tak, jak byl popsán. Tomuto prove-
dení se dává přednost, aby se získaly mikrokapsle mající rovnoměrný film povlaku při dobré
30 distribuci velikostí částic, ale kvůli výrobě mikrokapslí majících rovnoměrný film povlaku, za
současného potlačení výskytu agregátů izolovaného filmového materiálu a přítomnosti izolova-
ného materiálu tvořícího jádro, není použití aparátu na kontinuální výrobu nutně podstatné,
pokud to dovoluje praxe způsobu, včetně prvního kroku vytváření povlaku na materiálu tvořícím
jádro s koacervátem kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově
35 aktivní látky a druhého kroku vytváření povlaku přidáváním předpolymeru aminové pryskyřice
k výsledné vodní disperzní kapaliny obsahující výsledné částice materiálu tvořícího jádro pokryté
koacervátem a vytváření druhého filmu povlaku zahrnujícího jeho polykondenzát.

40 Zejména polykondenzace prvního stupně a polykondenzace druhého stupně, prováděná příjmem
disperzních kapalin dodávaných z emulgačního dispergačního aparátu 8 a první reakční nádoby
13 a druhé reakční nádoby 15 předpolymeru, se může provádět ve vářkové reakční nádobě, aby
se dosáhlo dobrého mikrozapouzdření řízením teploty, pH a rychlosti míchání podle potřeby tak,
jak je to patrné z příkladu 5 popsaného níže.

45 Podle způsobu výroby mikrokapslí podle předmětného vynálezu tak, jak je popsán výše, je
možné vyrábět mikrokapsle podle předmětného vynálezu tak, že se částice materiálu tvořícího
jádro postupně pokrývají povlakem 1) ztuhlé vrstvy koacervátu kationtové aminové pryskyřice
rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky a 2) vrstvy polykondenzátu předpolymeru
aminové pryskyřice za objemově průměrné velikosti částic 1 až 100 µm, s výhodou 2 až 20 µm a
50 celkové tloušťky vrstvy povlaku 0,05 až 3 µm, s malým kolísáním velikosti částic a úzké distri-
bucí velikostí částic, za potlačeného vytváření izolovaného materiálu tvořícího jádro a za vys-
okého výtěžku.

55 Jak to bylo uvedeno výše, je vlastností mikrokapsle podle předmětného vynálezu to, že vrstva
povlaku zahrnuje 1) ztuhlou vrstvu koacervátu a 2) vrstvu polykondenzátu předpolymeru amino-

vé pryskyřice vytvářející řádně laminátové vrstvy, tj. vrstvy, které jsou v podstatě rovnoběžné s vnějším tvarem jednotlivé částice nebo materiálu tvořícího jádro. Taková struktura uspořádaně plátkovité vrstvy byla potvrzena vnějším tvarem mikrokapsle, který je v podstatě podobný vnějšmu tvaru materiálu tvořícího jádro a dále podobností v tvaru hranice mezi vrstvami 1) a 2) s vnějším tvarem materiálu tvořícího jádro při pozorování mikroskopem. Jinými slovy mikročástice podle předmětného vynálezu je typická tím, že její vnější obvod je v podstatě bez povrchových výstupků nebo přilepených výstupků srovnatelných s tloušťkou vrstvy povlaku, která je 0,05 až 3 μm , s výhodou 0,05 až 1,5 μm . Část takové morfologické charakteristiky mikrokapsle podle předmětného vynálezu se dá pozorovat na obr. 2, 4 a 6, což jsou fotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) ve zvětšení 10 000krát mikrokapslí připravených v příkladech podle předmětného vynálezu ve srovnání s obr. 3, 5, 4 a 7, což jsou SEM fotografie ve zvětšení 10 000krát mikrokapslí připravených ve srovnávacích příkladech podle způsobu uvedeného ve výše zmíněném GB-A 2 113 170. Taková struktura uspořádaně plátkovité vrstvy povlaku u mikrokapslí podle předmětného vynálezu byla získána způsobem podle předmětného vynálezu, přičemž ztuhlá vrstva 1) koacervátu kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky se nejprve, vytvoří jako základová vrstva povlaku na materiálu tvořícím jádro částice a potom se dále povleče vrstvou 2) polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice na rozdíl od způsobu podle GB-A 2 113 170, přičemž taková ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice a aniontová povrchově aktivní látka se používají jako činidla k zlepšení afinity mezi částicovým materiálem tvořícím jádro a předpolymerem aminové pryskyřice tvořícím povlak, aby se vytvořila jediná vrstva povlaku polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice také obsahující činidla zlepšující afinitu. Dále z hlediska způsobu je ve způsobu podle GB-A 2 113 170 smíchána ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice s aniontovou povrchově aktivní látkou a dále s předpolymerem aminové pryskyřice ve vodném médiu a poté se přidá částicový materiál tvořící jádro k vodnému médiu obsahujícímu směs, přičemž způsob podle předmětného vynálezu zahrnuje charakteristický dvoustupňový způsob vytváření povlaku zahrnující první krok vytváření povlaku, ve kterém se navzájem smíchají ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice a aniontová povrchově aktivní látka v přítomnosti částicového materiálu tvořícího jádro tak, aby se ihned pokryl částicový materiál tvořící jádro vyrobeným koacervátem vytvořeným smícháním s výhodou disperze koacervát tvořících činidel a materiálu tvořícího jádro ve velmi krátké době, s výhodou během 3 sekund, ještě výhodněji během 1 sekundy, od zahájení míchání koacervát tvořících činidel, čímž se vytvoří rovnoměrná vrstva povlaku koacervátu na částicovém materiálu tvořícím jádro a ztuhnutí koacervátu přítomností kyselého katalyzátoru a poté provedení druhého povlak tvořícího kroku přidáním a zamícháním předpolymeru aminové pryskyřice.

Dále je v případě používání kapalného materiálu tvořícího jádro podle předmětného vynálezu možné vytvořit mikrokapsle mající tvar blížící se opravdové kouli a mající i velmi hladký povrch tak, jak je to znázorněno na obr. 2 pro mikrokapsli získanou v příkladu 1 popsaném níže.

Takto vyrobené mikrokapsle ve formě kaše se dají použít tak jak jsou, ale aby se získaly mikrokapsle s dobrým stavem filmu povlaku, je nutné přidat značné množství formaldehydu do výše uvedeného způsobu, takže mikrokapsle produktu (kaše) stále obsahují podstatné množství zbytkového formaldehydu.

Jako taková vytváří formaldehyd obsahující kaše plynné látky, hlavně formaldehyd, mající zvláštní čpící zápach, který člověk vnímá nepříjemně a může nepříznivě ovlivnit pracovní prostředí. Proto je někdy žádoucí odstranit zbývající formaldehyd různými chemickými způsoby, včetně:

formosového způsobu u kterého zbytkový aldehyd sám zkondenzuje nebo sacharizuje na formosu při zvýšené teplotě a alkalickém pH 10 až 12,5 přidáním alkalické látky jako je kaustická soda nebo hašené vápno, popřípadě v přítomnosti jednoho nebo více dalších sacharidů, jako je glukóza, fruktóza, laktóza a glycerinaldehyd; způsobu u kterého je zbytkový aldehyd převeden na hexamethylentetramin přidáním amoniaku nebo jeho solí;

způsobu u kterého je zbytkový formaldehyd zreagován siřníkem sodným a způsobem u kterého je zbytkový aldehyd zreagován s hydroxylaminhydrochloridem a silnou zásadou při pH 7 nebo vyšším.

- 5 Takto vyrobená mikrokapsle (kaše) se dá použít tak jak je, ale může být řádně stabilizována pro následující použití jako vodná suspence přidáním zahušťovacího činidla, činidla nastavujícího měrnou hmotnost atd. Dále je také možné převést kaši na formu jemného prášku mikrokapslí, například sušením rozprašováním. Dále je také možné získat granulovanou nebo aglomerovanou formu mikrokapslí smícháním mikrokapslí v prášku nebo kaši s tuhým ředidlem nebo nosičem a
10 popřípadě s povrchově aktivní látkou známým způsobem.

Níže bude předmětný vynález popsán podrobněji na základě příkladů a srovnávacích příkladů.

15 Příklad 1

Mikrokapsle podle předmětného vynálezu byla připravena za použití aparátového systému tak, jak je to v podstatě znázorněno na obr. 1.

20 1. krok: vytváření prvního povlaku:

Materiál tvořící jádro 1, chlorpyrifos (insekticid, kapalina při 45 °C, dostupná pod obchodním názvem „LENTREK“ od firmy Dow Chemical Co.) a aniontová povrchově aktivní látka 2 jako 1% vodný roztok dodecylbenzensulfonátu sodného („NEOPELEX“ od firmy Kao K.K.) byly
25 dodávány v množství 78 kg/h respektive 9,0 kg/h.

Teplá voda 4 (s teplotou 50 °C) v množství 110 kg/h, kationtová močovinná pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“ ve formě vodného roztoku (obsah pevných látek byl cca 40 hmotn. %) dostupná od firmy Mitsui Kagaku K.K.) v množství 7,9 kg/h a 5% vodný roztok trimethanolaminu 5 (N(EtOH)₃) v množství 6,5 kg/h byly dodávány odděleně do první míchací nádoby 7 emulzní
30 matečné kapaliny a tyto látky v ní byly navzájem smíchány a potom bylo pH směsi seřízeno na 4,75 přidáním 5% vodného roztoku kyseliny citronové (CA) 6 jako kyselého katalyzátoru. Kapalná směs s takto nastaveným pH při 50 °C byla kontinuálně dodávána společně s výše uvedeným materiálem 1 tvořícím jádro a vodným roztokem aniontové povrchově aktivní látky 2 do
35 emulgačního dispergačního aparátu 8 (majícího vnitřní objem cca 0,5 litru a zajišťujícího zdržnou dobu 7 až 10 s, typu „TK-HI-Line Mill HL-50“ od firmy Tokushu Kika Kogyo K.K.), ve kterém byly nastaveny takové disperzní podmínky, aby se zabezpečila průměrná velikost částic kapiček kapaliny 3 až 5 µm při 45 °C, čímž se získala disperzní kapalina obsahující částice materiálu tvořícího jádro pokryté koacervátem.

40 2. krok: příprava předpolymeru aminové pryskyřice:

30% vodný roztok močoviny 11 v množství 15,2 kg/h a formalin 12 (37% vodný roztok formaldehydu s pH upraveným na 8,0 přidáním 20% vodného roztoku triethanolaminu) v množství
45 11,1 kg/h byly dodávány do první reakční nádoby 13 předpolymeru pryskyřice a nechaly se v ní 70 min při 70 °C za míchání, čímž se kontinuálně vyráběl kapalný předpolymer močovinné pryskyřice (poměr formaldehyd/ močovina = 1,8 molárně).

18% kapalný vodný roztok melaminu v množství 32,9 kg/h a formalin 12 (pH nastavené na 8,0 přidáním 20% vodného roztoku triethanolaminu) v množství 19,1 kg/h se zvlášť dodávaly do
50 druhé reakční nádoby 15 předpolymeru pryskyřice a nechaly se v ní 35 min při 50 °C za míchání, čímž se kontinuálně vyráběl kapalný předpolymer melaminové pryskyřice (poměr formaldehyd/melamin = 4 molárně)

3. krok: vytváření druhého povlaku (mikrozapouzdřování)

Disperzní kapalina připravená v 1. kroku uvedeném výše a kapaliny předpolymeru pryskyřice (13 a 15) připravené v 2. kroku výše byly kontinuálně a rovnoměrně smíchány navzájem v druhé
 5 misíci nádobě 9 a výsledná kapalná směs byla zaváděna do polykondenzační nádoby 10 prvního
 stupně, kde k ní byl přidáván jako kyselý katalyzátor 10% vodný roztok kyseliny citrónové tak,
 aby se nastavilo pH na 4,75. Po zdržné době cca 10 min. se do ní přidávala kontinuálně teplá
 voda i v množství 50 kg/h a systém byl udržován na 50 °C za míchání po zdržnou dobu 30 min.
 10 Potom se odtékající voda z polykondenzační nádoby 10 dodávala do první polykondenzační
 nádoby 18a druhého stupně kde byla po dobu 5 h za míchání při 50 °C, načež následovalo
 5 hodin míchání při 50 °C v druhé polykondenzační nádobě 18b za přidávání kyselého katalyzá-
 toru 17, kterým byl 30% vodný roztok kyseliny citrónové v množství 3 kg/h tak, aby se konti-
 nuálně nastavilo pH na 2,8 a dále se 5 h míchalo při 50 °C jak ve třetí, tak i čtvrté nádobě 18c a
18d, aby se dokončilo mikrozapouzdření.

Příklad 2

15 Mikrozapouzdření bylo prováděno v podstatě podobným způsobem jako v příkladu 1
 s následujícími úpravami.

Krok vytváření prvního povlaku byl opakován s tím rozdílem, že se změnil materiál tvořící jádro
1 na 60 kg/h ethopofosu v nezředěné formě („MOCAP“, insekticid dostupný od firmy Rhône-
 25 Poulenc Agrochimie), a dodávalo se 118,0 kg/h teplé vody 4, 8,3 kg/h ve vodě rozpustné kation-
 tové močovinné pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“) a 8,0 kg/h aniontové povrchově aktivní
 látky (1% vodný roztok „NEOPELEX“). Příprava předpolymerů aminové pryskyřice byla
 zopakována s výjimkou dodání 19,0 kg/h 30% vodného roztoku močoviny 11 a 13,86 kg/h for-
 malinu 12 na přípravu předpolymeru močovinné pryskyřice a 30,8 kg/h 18% vodného roztoku
 melaminu 14 a 14,28 kg/h formalinu 12 na přípravu předpolymeru melaminové pryskyřice.
 30 Potom se zopakovala první a druhá polykondenzační reakce stejným způsobem jako v příkladu 1,
 aby se dokončilo mikrozapouzdření.

Příklad 3

35 Mikrozapouzdření bylo prováděno v podstatě podobným způsobem jako v příkladu 1 s následují-
 cimi úpravami.

Krok vytváření prvního povlaku byl opakován s tím rozdílem, že se změnil materiál tvořící jádro
 40 1 na 70,0 kg/h karbaryl („NAC“, insekticid dostupný od firmy Rhône-Poulenc Agrochimie), a
 dodávalo se 118,0 kg/h teplé, vody 4, 8,7 kg/h ve vodě rozpustné kationtové močovinné prysky-
 řice 3 („U-RAMIN P-1500“) a 10,0 kg/h aniontové povrchově aktivní látky (1% vodný roztok
 „NEOPELEX“). Příprava předpolymerů aminové pryskyřice byla zopakována s výjimkou dodání
 22,8 kg/h 30% vodného roztoku močoviny 11 a 16,6 kg/h formalinu 12 na přípravu předpolyme-
 45 ru močovinné pryskyřice a 37,0 kg/h 18% vodného roztoku melaminu 14 a 17,1 kg/h formalinu
12 na přípravu předpolymeru melaminové pryskyřice. Potom se zopakovala první a druhá poly-
 kondenzační reakce stejným způsobem jako v příkladu 1, aby se dokončilo mikrozapouzdření.

50 Příklad 4

Mikrozapouzdření bylo prováděno v podstatě podobným způsobem jako v příkladu 1 s následují-
 cimi úpravami.

Krok vytváření prvního povlaku byl opakován s tím rozdílem, že se změnil materiál tvořící jádro 1 na 84,0 kg/h dichlobenilu („DBN“, herbicid dostupný od firmy Uniroyal, Inc.), a dodávalo se 208,8 kg/h teplé vody 4, 8,6 kg/h ve vodě rozpustné kationtové močovinné pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“) a 10,0 kg/h aniontové povrchově aktivní látky (1% vodný roztok „NEOPELEX“). Příprava předpolymerů aminové pryskyřice byla zopakována s výjimkou dodání 9,5 kg/h 30% vodného roztoku močoviny 11 a 7,0 kg/h formalinu 12 na přípravu předpolymeru močovinné pryskyřice a 15,4 kg/h 18% vodného roztoku melaminu 14 a 7,1 kg/h formalinu 12 na přípravu předpolymeru melaminové pryskyřice. Potom se zopakovala první a druhá polykondenzační reakce stejným způsobem jako v příkladu 1, aby se dokončilo mikrozapouzdření.

Srovnávací příklad 1

Mikrozapouzdření chlorpyrifosu (jako insekticidu) bylo provedeno následovně, tj. v podstatě stejným způsobem jako u způsobu popsaného v GB-A 2 113 170.

1. krok: příprava předpolymeru aminové pryskyřice

8,9 kg močoviny a 20,5 kg formalinu (37% formaldehydový vodný roztok seřízený na pH 8,5 triethanolaminem) se smíchalo za míchání a nechalo se reagovat navzájem po dobu 60 min. při 70 °C, aby se vytvořil kapalný předpolymer močovinné pryskyřice (poměr formaldehyd/-močovina = 1,8 molárně).

Zvlášť se smíchalo 4,3 kg melaminu a 10,4 kg formalinu (pH se nastaví na hodnotu 8,5 přidáním 2% vodného roztoku NaOH) spolu s 15,3 kg teplé vody za míchání a nechalo se reagovat navzájem po dobu 30 min. při 50 °C, aby se vytvořil kapalný předpolymer melaminové pryskyřice (poměr formaldehyd/melamin = 4 molárně).

2. krok: Vytvoření kapiček kapaliny (emulzní disperze)

29,4 kg kapalného předpolymeru močovinné pryskyřice a 30 kg kapalného předpolymeru melaminové pryskyřice připravené v kroku 1 výše, 6,1 kg ve vodě rozpustné kationtové močovinné pryskyřice („U-RAMIN P-1500“), 6,1 kg 5% vodného roztoku triethanolaminu a 56,0 kg 0,25% vodného roztoku polyethylenoxidu (jako zahušťovadla) („ALOX“ dostupný od firmy Meisei Kagaku Kogyo K.K.) se smíchalo za míchání v nádobě, načež se přidal 25% vodný roztok kyseliny citrónové aby se pH systému nastavilo na hodnotu 4,75 a přidalo se 0,69 kg 10% vodného roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného („NEOPELEX“, dostupný od firmy Kao K.K.).

Ke kapalnému systému se přidalo 77,3 kg chlorpyrifosu (jako materiálu tvořícího jádro a styren se várkově míchal pomocí vysokorychlostního emulzního disperzního míchadla („TK-HOMOMIXER“, dostupného od firmy Tokushu Kika Kogyo K.K.) tak, aby se vytvořila emulzní disperzní kapalina obsahující dispergované kapičky kapaliny s průměrnou velikostí částic 3 až 6 µm.

3. krok: vytvoření filmu (mikrozapouzdřování)

Emulzní disperzní kapalina obsahující kapičky kapaliny vytvořená v 2. kroku výše byla převedena do polykondenzační nádoby a držena v ní za míchání při 50 °C. Po uplynutí 20 min. se k ní přidalo 70 kg teplé vody a systém byl dále udržován na teplotě 50 °C za míchání po dobu 24 hodin, načež následovalo přidání 10% vodného roztoku kyseliny citrónové k nastavení pH systému na 2,8 a pak probíhalo míchání dalších 48 hodin při 50 °C k dokončení mikrozapouzdření.

Srovnávací příklad 2

Způsob podle srovnávacího příkladu 1 byl opakován s tou změnou, že se použilo 51,3 kg 0,25% vodného roztoku polyethylenoxidu („ALCOX“), 0,9 kg 10% vodného roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného („NEOPELEX“) a 8,0 kg ve vodě rozpustné kationtové močovinné pryskyřice („U-RAMIN P-1500“) k vytvoření kapiček kapaliny a že se změnil materiál tvořící jádro na 60 kg ethoprofosu, aby se provedlo mikrozapouzdření.

10 Srovnávací příklad 3

Způsob podle srovnávacího příkladu 1 byl opakován s tou změnou, že se použilo 6,8 kg močoviny a 16,5 kg formalinu na přípravu předpolymeru močovinné pryskyřice; že se použilo 6,6 kg melaminu, 17,0 kg formalinu a 30,2 kg teplé vody na přípravu předpolymeru melaminové pryskyřice; že se použilo 64,0 kg 0,25% vodného roztoku polyethylenoxidu („ALCOX“), 0,98 kg 10% vodného roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného („NEOPELEX“) a 6,6 kg ve vodě rozpustné kationtové močovinné pryskyřice („U-RAMIN P-1500“) na vytvoření kapiček kapaliny a že se změnil materiál tvořící jádro na 70 kg karbarylu, aby se provedlo mikrozapouzdření.

20 Srovnávací příklad 4

Způsob podle srovnávacího příkladu 1 byl opakován s výjimkou použití 2,8 kg močoviny a 7,0 kg formalinu na přípravu předpolymeru močovinné pryskyřice; použití 2,8 kg melaminu, 7,1 kg formalinu a 12,6 kg teplé vody na přípravu předpolymeru melaminové pryskyřice; použití 66,0 kg 0,25% vodného roztoku polyethylenoxidu („ALCOX“), 10,0 kg 10% vodného roztoku dodecylbenzensulfonátu sodného („NEOPELEX“) a 8,6 kg ve vodě rozpustné kationtové močovinné pryskyřice („U-RAMIN P-1500“) pro vytváření kapiček kapaliny a změny materiálu tvořícího jádro na 84 kg dichlobenilu, k provedení mikrozapouzdření.

30 Srovnávací příklad 5

K vytváření kapiček kapaliny se v nádobě smíchalo 12,9 kg ve vodě rozpustné kationtové močovinné pryskyřice („U-RAMIN P-1500“) a 123,1 kg teplé vody, poté se přidáním 10% vodného roztoku kyseliny citrónové upravilo pH na 5,0 a pak se k tomu přidalo 1,3 kg dodecylbenzensulfonátu sodného („NEOPELEX“).

Do výše připravené kapaliny se přidalo 77,3 kg chlorpyrifosu (jako materiálu tvořícího jádro) a systém se várkově zamíchal pomocí vysokorychlostního míchadla („TK-HOMOMIXER“) tak, aby se vytvořila emulzní disperzní kapalina obsahující dispergované kapalně kapičky se střední velikostí částic 3 až 6 μm podobně jako ve srovnávacím příkladu 1.

Emulzní disperzní kapalina vytvořená ve výše uvedeném obsahující kroky byla kapalně kapičky převedena do polykondenzační nádoby a udržována v ní za míchání při 50 °C. Do systému se přidalo 29,4 kg kapalného předpolymeru močovinné pryskyřice a 30,0 kg kapalného předpolymeru melaminové pryskyřice, připravených stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 1 a přidáním 10% vodného roztoku kyseliny citrónové se seřídilo pH na 4,75. Poté se provádělo mikrozapouzdřování (vytváření filmu) a provedlo se podobně jako ve srovnávacím příkladu 1.

Srovnávací vyhodnocovací testy funkčnosti:

Mikrokapsle připravené ve výše uvedených příkladech 1 až 4 a srovnávacích příkladech 1 až 5 byly podrobeny měření následujících vlastností pro účely srovnání.

1. Průměrná velikost částic (mikrokapslí)

Do 30ml Erlenmeyerovy baňky vybavené zátkou se dalo 20 ml čisté vody a vzorek mikrokapslí, například ve formě jejich disperzní kapaliny tak, aby se zabezpečil obsah mikrokapslí cca 2 hmotn. %. Baňka se na 1 min. vystavila při pokojové teplotě vibracím s frekvencí 120 kmitů/min. Potom se vstříknuo cca 10 ml vzorku disperzní kapaliny do místa na vzorek u přístroje na měření distribuce velikostí částic na bázi laserové difrakce („typ 1.A-500“, od firmy Horiba Seisakusho K.K.), aby se získala distribuce velikostí částic, ze které se vypočetl objemový průměr velikostí částic (průměr). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

2. Množství vyluhovaného materiálu tvořícího jádro ve vodě:

K vyhodnocení postupné charakteristiky uvolňování ze vzorku mikrokapsle (rychlost uvolňování obsaženého materiálu skrz film na mikrokapsli) se vzorek mikrokapslí dispergoval ve vodě a množství materiálu tvořícího jádro vyluhovaného do vody po stání 24 hodin se změřil následujícím způsobem:

Množství vzorku mikrokapslí (disperzní kapaliny) obsahující 50 mg účinné složky (materiálu tvořícího jádro) se dalo jako vzorek do 200 ml Erlenmeyerovy baňky vybavené zátkou a přidalo se k němu 100 ml čisté vody. Po pevném zazátkování se baňka dala do inkubačního vibrátoru a podrobila se na 2 min. vibracím s frekvencí 120 kmitů/min. na vodní lázni s teplotou 30 °C a potom se nechala stát na dobu 24 hodin v lázni v termostatu při 30 °C. Část vodní fáze samotné se vyjmula a dostatečně promíchala s acetonitrilem, který se do ní přidal. Směsná kapalina se nastříknuo do vysokovýkonného kapalinového chromatografu (HPLC) a změřil se obsah materiálu tvořícího jádro vyluhovaného do vody. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

3. Množství izolovaného materiálu tvořícího jádro přítomného v kapalině vodné disperze s mikrokapslemi.

Množství vzorku kapaliny z disperze mikrokapslí obsahující cca 0,2 g účinné složky (materiálu tvořícího jádro) se dalo do 50 ml Erlenmeyerovy baňky a k tomu se přidalo 20 ml vody. Po 2 min. třepání baňky s frekvencí 120 kmitů/min pomocí univerzální třepačky („Vibrator SA 300“, dostupné od firmy Yamato kagaku K.K.) se obsah baňky přefiltroval přes filtrační papír („č. 5c“, dostupný od firmy Toyo Roshi K.K.). Potom se dalo 0,5 ml filtrační kapaliny do 5ml skleněné nádoby vybavené zátkou pomocí pipety a potom se k tomu přidal 1 ml acetonitrilu, aby bylo míchání dostatečné. Směs se nastříknuo do vysoko výkonného kapalinového chromatografu k změření obsahu izolovaného materiálu tvořícího jádro v kapalině disperze mikrokapslí. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

4. Množství materiálu tvořícího jádro v mikrokapsli:

0,2 g vzorek mikrokapslí se odvážilo do 100 ml Erlenmeyerovy baňky a k tomu se přidalo 0,1 ml kyseliny chlorovodíkové a 20 ml acetonu. Poté, co se k tomu přidal trubkový chladič, se obsah baňky podrobil na 60 min. refluxování na vodní lázni při 50 °C. Refluxní kapalina se potom ochladila a přidal se jako vnitřní standard roztok di-n-propylftalát v acetonu a řádně se s ní rozmíchala. Směs se nastříknuo na plynový chromatograf k změření množství materiálu tvořícího jádro v 0,2 g mikrokapsli, ze které se vypočte množství materiálu tvořícího jádro v mikrokapslích celého produktu. Procento zapouzdření se vypočte z následující rovnice:

Procento mikrozapouzdření (%) = (množství materiálu tvořícího jádro v celé mikrokapsli výroby / množství dávkovaného materiálu tvořícího jádro) x 100.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Každý z výše uvedených příkladů a srovnávacích příkladů byl zopakován pětikrát obecně v různých dnech a níže uvedené tabulky 1 až 4 uvádějí výsledky výše uvedených měření s ohledem na mikrokapsle produktu, získané při pěti provedeních testů, přičemž se hodnoty zprůměrovaly.

5. Povrchové stavy mikrokapslí

Mikrokapsle některých produktů byly vyfotografovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a fotografie (všechny ve zvětšení 10^4) produktů s mikrokapslemi, získané v příkladu 1, srovnávacím příkladu 1, příkladu 3, srovnávacím příkladu 3, příkladu 4 a srovnávacím příkladu 4 jsou připojeny k popisu jako obr. 2 až 7.

Tabulka 1

15 Průměrná velikost částic (μm) mikrokapslí

Materiál tvořící jádro	Chlorpyrifos			Ethoprofos		NAC (karbaryl)		DBN (dichlobenyl)	
	1	Srov.1	Srov.5	2	Srov.2	3	Srov.3	4	Srov.4
Příklad/ test č.									
1	4,4	5,9	7,2	3,9	4,1	5,4	6,3	4,6	6,4
2	4,4	6,5	6,8	4,0	5,9	5,6	6,7	4,4	7,5
3	4,5	5,0	5,4	4,0	7,1	5,8	7,1	4,4	19,0
4	4,4	8,2	9,3	3,7	7,7	5,5	6,6	4,9	8,8
5	4,9	10,7	8,2	3,9	4,0	5,6	7,9	4,2	21,3
Průměr	4,5	7,3	7,4	3,9	5,8	5,6	6,9	4,5	12,6

20 Tabulka 2

Eluovaný materiál tvořící jádro ve vodě (mg/kg) po 24 h

Materiál tvořící jádro	Chlorpyrifos			Ethoprofos		NAC (karbaryl)		DBN (dichlobenyl)	
	1	Srov.1	Srov.5	2	Srov.2	3	Srov.3	4	Srov.4
Příklad/ test č.									
1	0,3	1,1	1,5	13,1	70,7	5,3	9,3	4,1	16,2
2	0,4	1,1	1,3	12,8	86,3	6,0	7,7	5,7	7,9
3	0,3	1,0	2,1	12,1	142,7	5,4	12,4	4,5	11,3
4	0,3	2,6	1,8	12,9	79,1	5,4	20,9	5,2	12,1
5	0,3	1,3	1,8	11,0	81,7	5,0	7,6	4,9	10,7
Průměr	0,3	1,4	1,7	12,4	90,1	5,4	11,6	4,9	11,6

Tabulka 3

Množství izolovaného materiálu tvořícího jádro ve vodě (mg/kg)

Materiál tvořící jádro	Chlorpyrifos			Ethoprofos		NAC (karbaryl)		DBN (dichlobenyl)	
	1	Srov.1	Srov.5	2	Srov.2	3	Srov.3	4	Srov.4
Příklad/ test č.									
1	0,3	1,6	1,4	739	2060	39,8	129,6	27,8	61,9
2	0,3	0,7	1,7	740	2500	45,6	103,4	29,3	40,5
3	0,3	1,2	0,9	660	2460	55,8	75,8	27,1	46,4
4	0,4	0,7	1,2	667	2350	53,8	95,0	30,2	58,4
5	0,4	0,6	1,4	660	2320	45,4	88,4	28,9	46,4
Průměr	0,3	1,0	1,3	695	2340	48,4	98,4	28,7	50,7

5

Tabulka 4

10 Procento mikrozapouzdření (z materiálu tvořícího jádro) (%)

Materiál tvořící jádro	Chlorpyrifos			Ethoprofos		NAC (karbaryl)		DBN (dichlobenyl)	
	1	Srov.1	Srov.5	2	Srov.2	3	Srov.3	4	Srov.4
Příklad/ test č.									
1	96,8	89,0	88,7	97,8	89,5	96,9	87,7	95,7	85,4
2	97,3	88,7	88,8	97,7	89,1	97,2	88,0	95,4	85,3
3	98,1	88,9	88,7	98,1	89,9	97,1	87,6	95,1	86,0
4	97,2	89,1	89,1	97,6	89,7	96,9	87,9	95,8	85,7
5	98,1	89,3	89,1	97,8	89,3	97,4	87,8	95,5	85,1
Průměr	97,5	89,0	88,9	97,8	89,5	97,1	87,7	95,5	85,5

Srovnávací příklady 6 až 10, příklady 5 a 6:

15

Proces mikrozapouzdřování z příkladu 2 výše byl opakován s provedením následujících úprav v příslušných příkladech a srovnávacích příkladech:

20 Srovnávací příklad 6

Operace odpovídající prvnímu kroku vytváření povlaku z příkladu 2 byla zopakována s tím, že se vynechalo přidání ve vodě rozpustné kationtové močovinové pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“ a aniontové povrchově aktivního činidla 2 (1% vodný roztok „NEOPELEX“) a výsledná disperzní kapalina z emulgačního dispergačního aparátu 8 byla dodána do polykondenzační nádoby 10 prvního stupně spolu s kapalnou disperzí předpolymeru močovinové pryskyřice z první reakční nádoby 13 a kapalnou disperzí předpolymeru melaminové pryskyřice z druhé reakční nádoby

25

15 načež následovalo totéž mikrozapouzdřování, jako v příkladu 2, přičemž selhalo vytváření filmu mikrozapouzdření.

5 Srovnávací příklad 7

Způsob podle srovnávacího příkladu 6 byl zopakován s výjimkou dodávky 8,3 kg/h ve vodě rozpustné kationtové močovinové pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“) stejným způsobem, jako v příkladu 2 (ale s vynecháním dodávky aniontové povrchově aktivní látky 2 (1% vodný roztok „NEOPELEX“) podobně jako ve srovnávacím příkladu 6), přičemž tvorba filmu mikrokapsle selhala podobně jako ve srovnávacím příkladu 6.

15 Srovnávací příklad 8

Mikrozapouzdření bylo prováděno podobným způsobem, jako v příkladu 2 s výjimkou vynechání dodávky ve vodě rozpustné kationtové močovinové pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“) a zavedení kapalně disperze předpolymeru močovinové pryskyřice 13 a kapalně disperze předpolymeru melaminové pryskyřice 15 připravené stejným způsobem, jako v příkladu 2 do emulzního disperzního aparátu 8 spolu s materiálem 1 tvořícím jádro a aniontovou povrchově aktivní látkou 2 (1% vodný roztok „NEOPELEX“) namísto druhé mísící nádoby 9.

25 Srovnávací příklad 9

Mikrozapouzdření bylo provedeno stejným způsobem, jako v příkladu 2 s výjimkou vynechání dodávky ve vodě rozpustné kationtové močovinové pryskyřice 3 („U-RAMIN P-1500“).

30 Srovnávací příklad 10

Způsob mikrozapouzdření ze srovnávacího příkladu 2 byl v podstatě opakován.

35 Příklad 5

První krok vytváření povlaku z příkladu 2 byl opakován kromě dodání ve vodě rozpustné kationtové močovinové pryskyřice 3 („URAMIN P-1500“) v množství 0,83 kg/h a v druhém kroku vytváření povlaku podle příkladu 2, kdy se zavádí výstup z mísící nádoby do jedné várkové polykondenzační nádoby k dokončení mikrozapouzdření v polykondenzační nádobě za provádění přísadku 10% vodného roztoku kyseliny citrónové 15 a 30% vodného roztoku kyseliny citrónové 12 a řízení teplot polykondenzace poté podobným způsobem, jako v příkladu 2.

45 Příklad 6

Způsob mikrozapouzdřování podle příkladu 2 byl v podstatě zopakován.

Měření závislosti procenta vyluhování na času:

50 Mikro kapsle připravené ve výše popsanych srovnávacích příkladech 8 až 10 a příkladech 5 až 6 byly podrobeny měření vyluhovaného materiálu tvořícího jádro stejným způsobem, jako v bodu 2. Množství vyluhovaného materiálu tvořícího jádro ve vodě, ale v době 3 hodiny, 6 hodin a 24 hodin od zahájení vyluhování. Výsledky měření jsou vyneseny na obr. 8 jako závislost vyluhovaného materiálu tvořícího jádro (mg/kg) ve vodě na době vyluhování.

Průmyslová využitelnost

Jak je to patrné z výše uvedených výsledků z příkladů a srovnávacích příkladů podle předmětného vynálezu, mikrokapsle mající rovnoměrný a hladký film vytvářející povlak a vynikající funkčnost z hlediska postupného uvolňování obsaženého materiálu se dají vyrobit s dobrou distribucí velikostí částic a za potlačení výskytu izolovaného a agregovaného materiálu filmu, agregovaných mikrokapslí a izolovaného materiálu tvořícího jádro pokrytím periferie částic materiálu tvořícího jádro postupně 1) ztuhlou vrstvou koacervátu kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky a 2) vrstvy polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice.

PATENTOVÉ NÁROKY

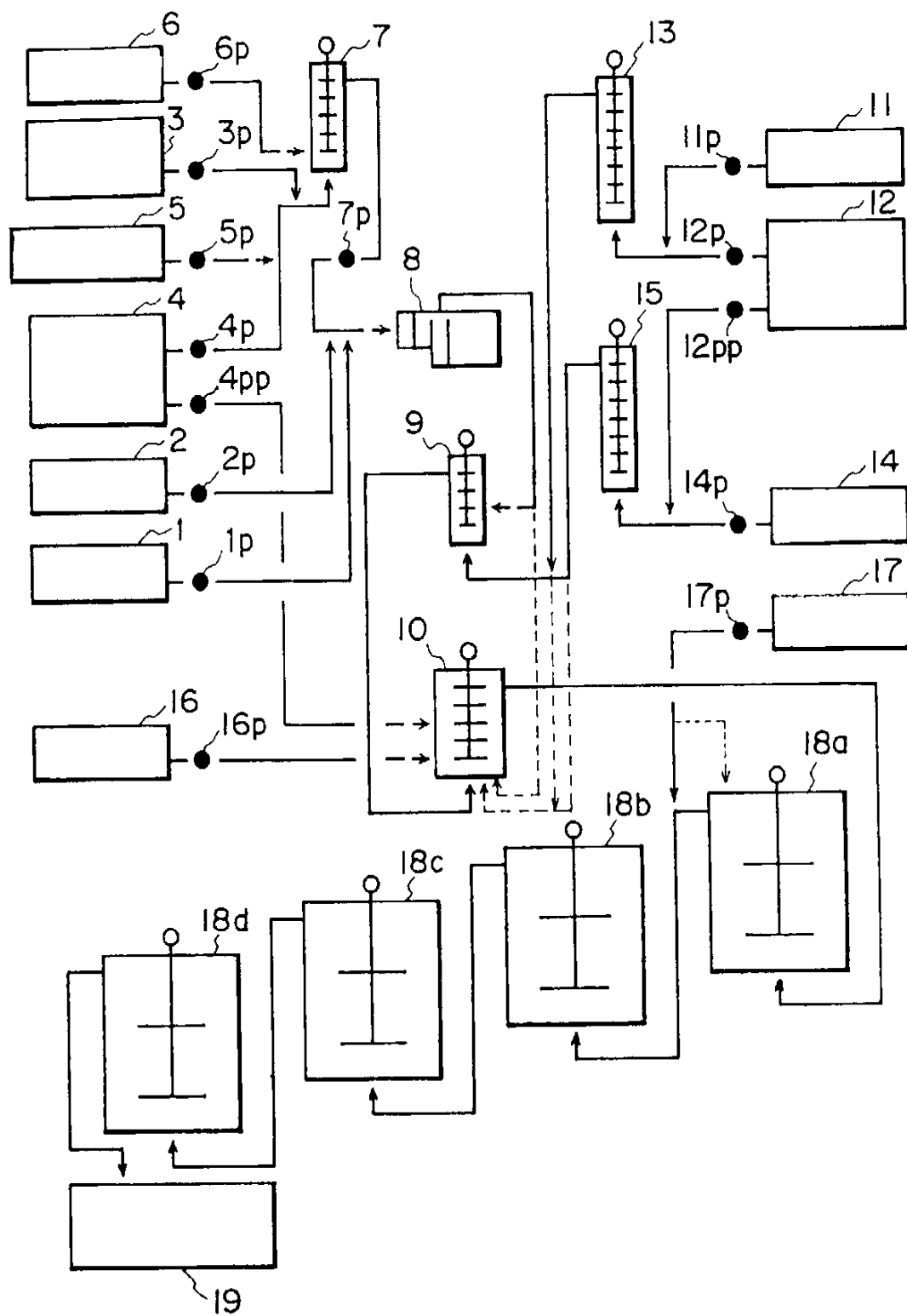
1. Mikrokapsle, sestávající se z částicového materiálu tvořícího jádro a plátkovité vrstvy tvořící povlak, která obsahuje ztuhlou vrstvu koacervátu kationtové aminové pryskyřice rozpustné ve vodě a aniontové povrchově aktivní látky a vrstvu polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice, které po sobě pokrývají částicový materiál tvořící jádro, přičemž polykondenzát předpolymeru aminové pryskyřice zahrnuje polykondenzát předpolymeru nejméně jednoho druhu pryskyřice zvolené ze skupiny sestávající se z močovinné pryskyřice, melaminové pryskyřice a guanaminové pryskyřice, **vyznačující se tím**, že
- mikrokapsle má uspořádanou laminární strukturu a vnější okraj, který je bez povrchového výstupku nebo připojení srovnatelného s tloušťkou vrstvy povlaku a
- ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice byla vytvořena polykondenzací předpolymeru aminové pryskyřice s kationtovým modifikačním činidlem, zvoleným ze skupiny, sestávající se z diethylentriaminu, triethylentetraminu, tetraethylenpentaminu, guanidinu, dikyandiamidu, guanylmočoviny, dikyandiamidmravenčanu, dimethylaminoethanolu, diethylaminoethanolu, diethanolaminu, oxazolidinu a polyfenylbiguanidu.
2. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že předpolymerem aminové pryskyřice, vytvářejícím vrstvu polykondenzátu, je směs předpolymeru močovinné pryskyřice a předpolymeru melaminové pryskyřice.
3. Mikrokapsle podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že předpolymerem aminové pryskyřice je směs předpolymeru močovinné pryskyřice, vytvořeného reakcí 0,6 až 4,0 mol formaldehydu na 1 mol močoviny a předpolymeru melaminové pryskyřice, vytvořeného reakcí 1,0 až 9,0 mol formaldehydu na 1 mol melaminu,
- při mísicím poměru zvoleném tak, že mikrokapsle má vrstvu povlaku v množství 0,02 až 1,0 g na 1 g jádrového materiálu.
4. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vodorozpustnou kationtovou aminovou pryskyřicí je ve vodě rozpustná kationtová močovinná pryskyřice.
5. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mikrokapsle má průměrnou velikost částic nejvýše 100 μm .
6. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že aniontová povrchově aktivní látka je v množství 0,05 až 0,8 hmotn. dílů na 100 hmotn. dílů materiálu jádra.
7. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiál tvořící jádro obsahuje agrochemikálii.

8. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že laminární vrstva povlaku má charakteristiku postupného uvolňování materiálu jádra.
- 5 9. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiálem tvořícím jádro je lubrikant.
10. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiálem tvořícím jádro je anorganický materiál.
- 10 11. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiálem tvořícím jádro je látka tvořící barvu.
- 15 12. Mikrokapsle podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že materiálem tvořícím jádro je katalyzátor.
13. Způsob výroby mikrokapsle podle nároku 1 až 12, sestávající z
prvního kroku vytváření povlaku spočívajícího v tom, že se v přítomnosti hydrofobního materiálu
tvořícího jádro, dispergovaného ve vodném médiu, míchá kationtová aminová pryskyřice roz-
20 pustná ve vodě, aniontová povrchově aktivní látka a kyselý katalyzátor k nastavení pH vodného
médiu na hodnotu 3 až 9 a dispergovaný materiál tvořící jádro se pokrývá ztuhlým koacervátem
kationtové aminové pryskyřice a aniontové povrchově aktivní látky a
druhé kroku vytváření povlaku, spočívajícího v tom, že se do vodné disperzní kapaliny, obsa-
hující dispergovaný materiál tvořící jádro, opatřený povlakem, přidává předpolymer aminové
25 pryskyřice v přítomnosti kyselého katalyzátoru při hodnotě pH 2 až 7 a předpolymer aminové
pryskyřice se polykondenzuje, a tak se na dispergovaném materiálu tvořícím jádro, opatřeném
povlakem, vytváří další povlak polykondenzátu předpolymeru aminové pryskyřice,
přičemž předpolymer aminové pryskyřice obsahuje předpolymer nejméně jednoho druhu prysky-
řice zvolené ze skupiny sestávající se z močovinové pryskyřice, melaminové pryskyřice a guan-
30 aminové pryskyřice,
vyznačující se tím, že
v kroku vytváření prvního povlaku se hydrofobní materiál jádra nejprve míchá s jednou z ve vodě
rozpustných kationtových aminových pryskyřic a aniontovou povrchově aktivní látkou a potom
s druhou ve vodě rozpustnou kationtovou aminovou pryskyřicí a aniontovou povrchově aktivní
35 látkou a
ve vodě rozpustná kationtová aminová pryskyřice použitá v kroku vytváření prvního povlaku, se
vytvářela polykondenzací předpolymeru aminové pryskyřice s kationtovým modifikačním čini-
dlem zvoleným ze skupiny sestávající z diethylentriaminu, triethylentetraminu, tetraethylenpent-
aminu, guanidinu, dikyandiamidu, guanylmočoviny, dikyandiamidmravenčanu, dimethylamino-
40 ethanolu, diethylaminoethanolu, diethanolaminu, oxazolidinu a polyfenylbiguanidu.
14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že je v kroku vytváření prvního po-
vlaku ve vodném médiu přítomen kyselý katalyzátor k nastavení pH na hodnotu 4 až 6.
- 45 15. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že první krok vytváření povlaku
zahrnuje krok, že se kontinuálně míchá vodný roztok kationtové aminové pryskyřice rozpustné
ve vodě a vodný roztok aniontové povrchově aktivní látky, přičemž nejméně jeden z nich obsa-
huje materiál tvořící jádro, který je v něm dispergovaný.
- 50 16. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že hydrofobní materiál tvořící jádro
se nejprve disperguje ve vodném roztoku aniontové povrchově aktivní látky.

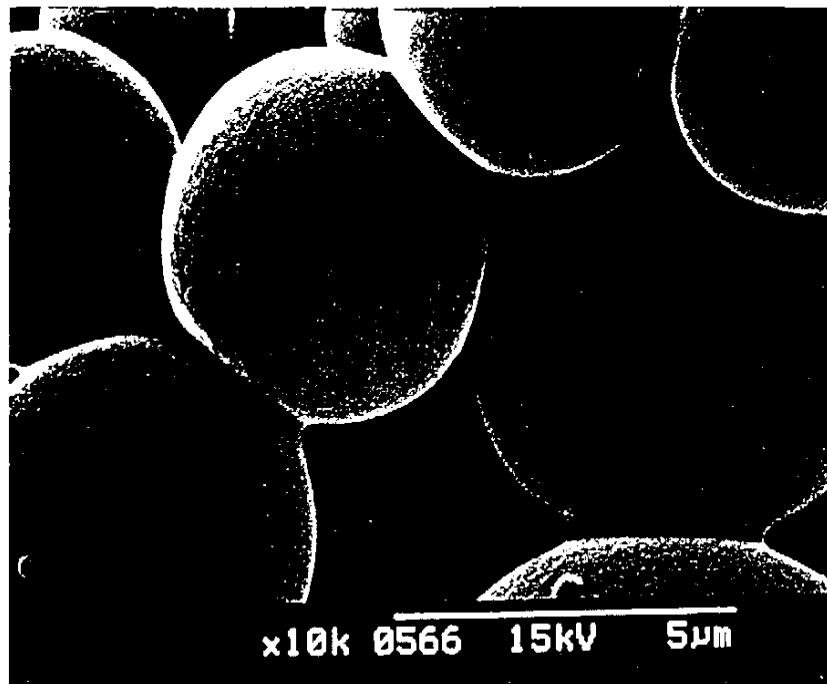
17. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že předpolymerem aminové pryskyřice, používaným v kroku vytváření druhého povlaku, je směs methylované močovinné pryskyřice a methylované melaminové pryskyřice.
- 5 18. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se methylované aminové pryskyřice provádí při pH 7 až 9.
- 10 19. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že předpolymer aminové pryskyřice je směs předpolymeru močovinné pryskyřice, vytvořeného reakcí 0,6 až 4,0 mol formaldehydu na 1 mol močoviny a předpolymeru melaminové pryskyřice vytvořeného reakcí 1,0 až 9,0 mol formaldehydu na 1 mol melaminu při směšovací poměru zvoleném tak, že mikrokapsle má vrstvu povlaku v množství 0,02 až 1,0 g na 1 g materiálu jádra.
- 15 20. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kationtovou aminovou pryskyřicí rozpustnou ve vodě je kationtová močovinná pryskyřice rozpustná ve vodě.
- 20 21. Způsob podle nároku 13, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že krokem vytváření druhého povlaku je vytváření povlaku v krocích, ve kterých se mikrokapsle částečně pokrývá polykondenzátem a potom se přidává další kyselý katalyzátor během dokončování polykondenzace.

5 výkresů

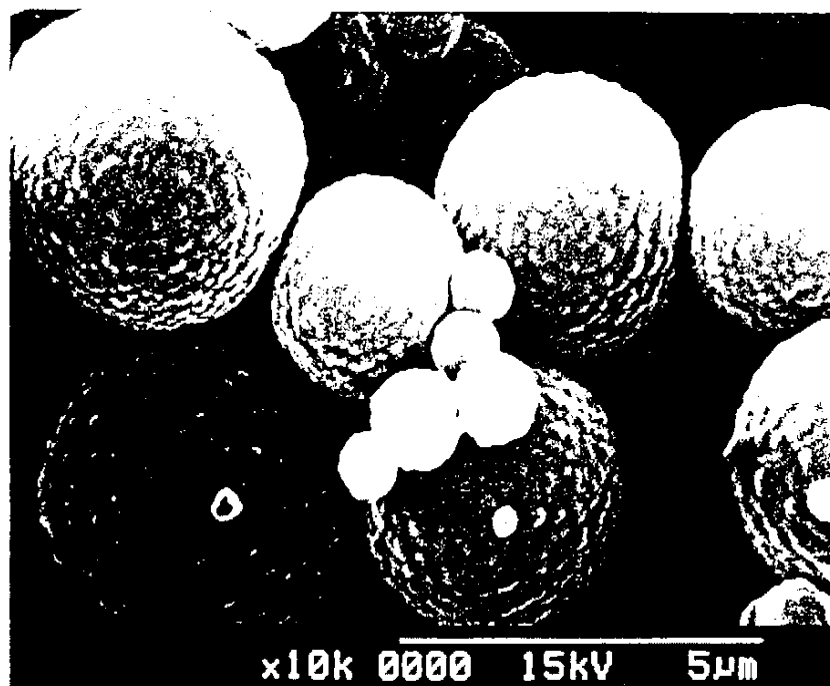
25



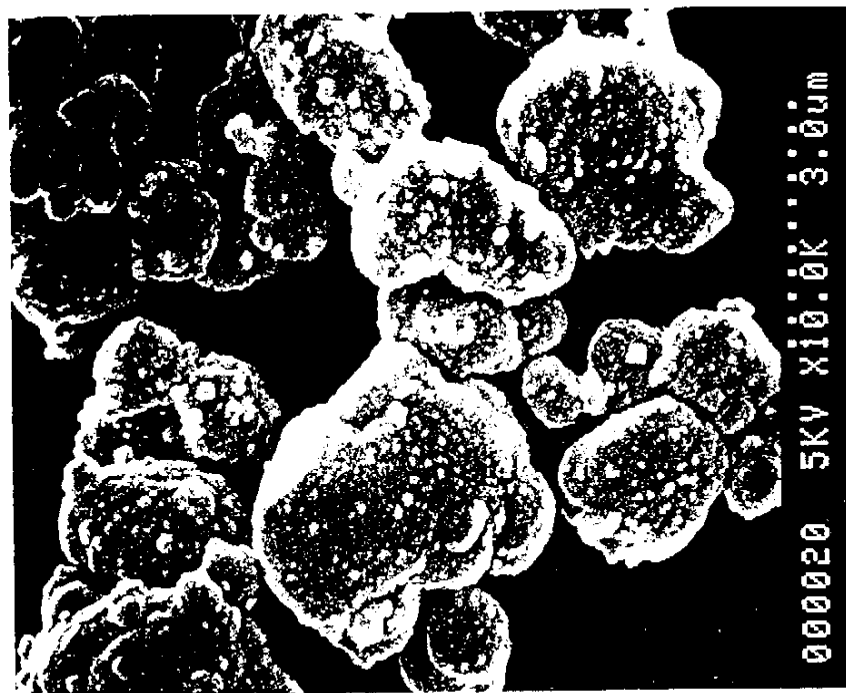
OBR. 1



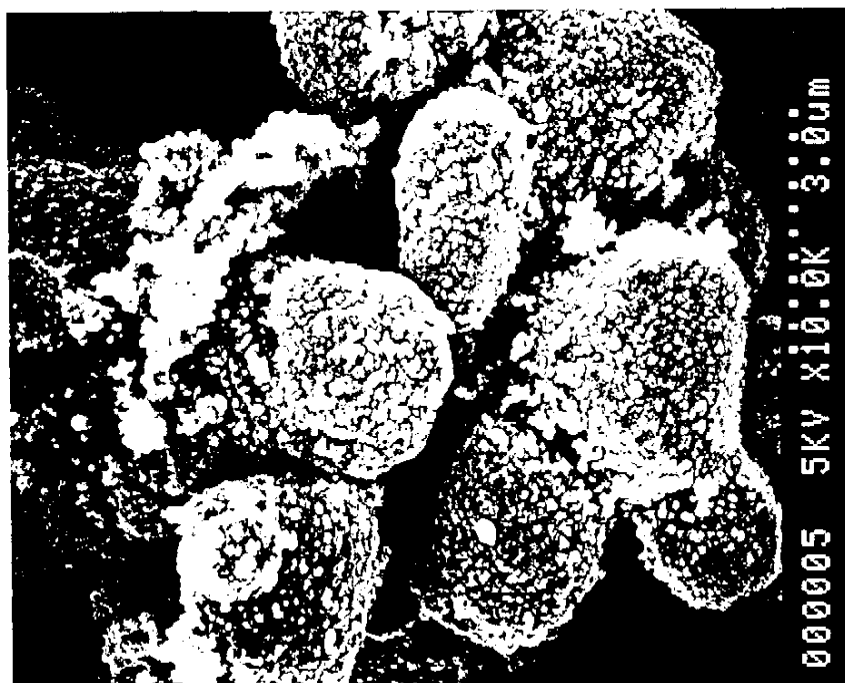
OBR. 2



OBR. 3



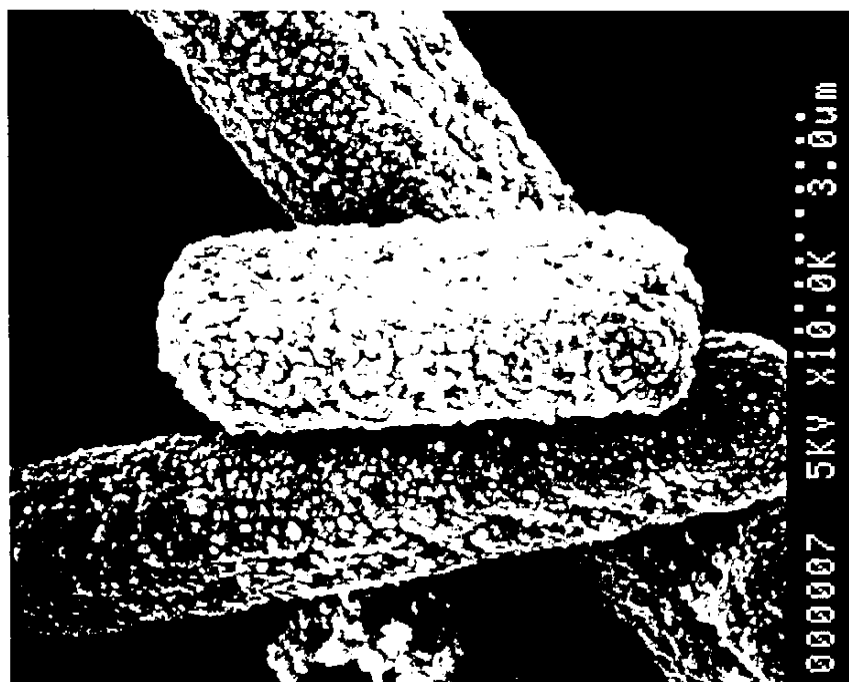
OBR. 4



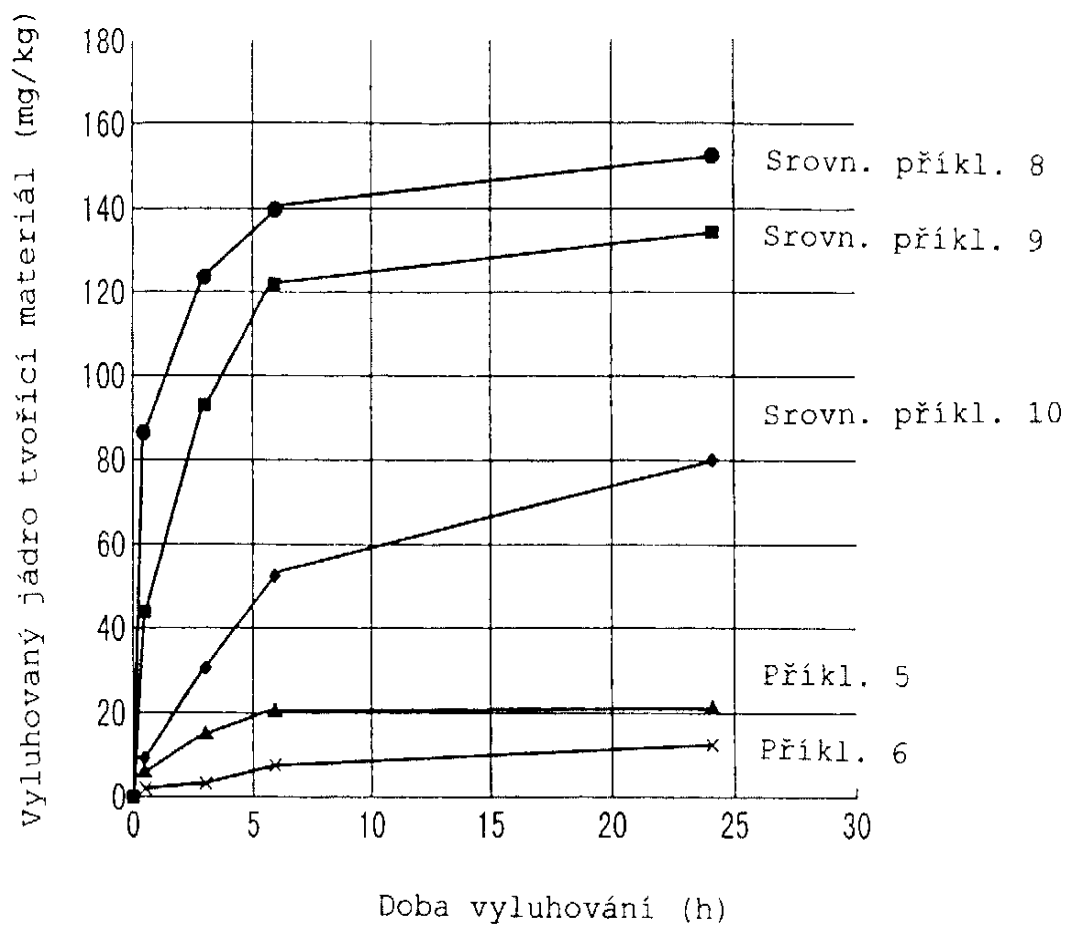
OBR. 5



OBR. 6



OBR. 7

**OBR 8**

Konec dokumentu
