



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213368

man 301J 13/02

21 12 78

(22) Přihlášeno 20 12 78

(21) [PV 8628-78]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 12 77
[P 27 57 017.8]

Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72)
Autor vynálezu

HEINRICH RUDOLF dr., KELKHEIM/TS., FRENCH HEINZ dr.,
FRANKFURT/M., ALBRECHT KONRAD dr., KELKHEIM/TS. (NSR)

(73)
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESellschaft, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby polyurethanpolymočavinových kapslí odolných proti působení tlaku

1

Vynález se týká nových polyurethanmočovinných částic odolných proti působení tlaku se strukturální vnitřní hmotou a z toho vyplývajících užitekve technických výhodných vlastností pro mikroenkapsulaci účinných látek především pro ochranu rostlin.

Technika mikroenkapsulace získala v posledních letech vzrůstající význam, jelikož tento způsob umožňuje uzavírat látky v různém stavu agregace do nereaktivních kapslí. Byly již popsány a používá se různých mechanických a chemických způsobů výroby kapslí [viz: I.E. Vandegaer, „Mikroencapsulation“ („Mikroenkapsulace“), Plenum-Press, New York — Londýn, 1974]. Se zřetelem na použití mikrokapslí jako nosičů pro četné různé látky, jako jsou například tiskové barvy a barviva, čichové a chuťové látky, farmaceutické přípravky, chemické reagenty, byly konány již také často pokusy použít mikrokapslí pro prostředky k ochraně rostlin.

Zvláštní význam má například enkapsulace toxických prostředků k ochraně rostlin, a to z hlediska bezpečnosti při manipulaci. Další výhodou enkapsulace účinných látek je vzájemná kombinovatelnost nemísitelných nebo navzájem se nesnášejících účinných látek. Rovněž výhodná může být enkapsulace účinných látek ke snížení obtížného

2

zápachu v případě účinných látek s intenzivním zápachem. Další důležitou předností enkapsulace je možnost časového a hmotnostního řízeního uvolňování účinné látky (depotní působení).

Tímto „slow-release“ efektem (pomalým uvolňováním) je možno účinné látky lépe využít, omezit počet žádaných aplikací a tak snížit celkové množství účinné látky, které se má použít. Snížení potřebných aplikací znamená však pro lepší využití účinné látky vedle snížení pracovní také snížení zatěžování okolí zbytky prostředků pro ochranu rostlin. Spolu s řízeným uvolňováním účinné látky také dochází ke zlepšení ochrany kulturních rostlin před fytotoxickým poškozením.

Jestliže využití mikroenkapsulační techniky v oboru ochrany rostlin dosud nedosáhlo odpovídajícího praktického významu, je to způsobeno především tím, že ve většině případů není mechanická stálost částic dostatečnou nebo že dochází k odpovídajícím obtížím v důsledku přítomnosti fytotoxických zbytkových podílů monomerů, které při výrobě kapslí dokonale nezreagovaly.

Je již známa příprava polymočovin nebo polyurethanů z diisokyanátů nebo z polyisokyanátů nebo z jejich předpolymerů za použití diaminů nebo polyaminů jakožto slo-

žek k prodlužování řetězce a využití této reakce pro výrobu mikrokapslí.

Tak se v DE vyložené přihlášce DAS číslo 1 519 853 popisuje způsob výroby kapslí s obsahem oleje z nízkomolekulární hydrofobní fáze obsahující isokyanátové skupiny a z hydrofilní fáze obsahující vodu, dioly nebo aminy.

Získané kapsle jsou však pro nepatrnou tloušťku stěn nevhodné pro praktické použití jakožto nosičů ochranných prostředků pro rostliny pro nedostatečnou mechanickou stálost. Bylo tedy nutné přidavné zesílení tloušťky stěn kapslí, jak je popsáno například v DE vyložené přihlášce DAS číslo 1 817 316. Tento mnohastupňový postup je zdoluhavý a získají se stěny kapslí, které po poškození rovněž bezprostředně a plně uvolňují účinnou látku.

DE vyložená přihláška DAS číslo 2 043 556 popisuje způsob výroby mikrokapslí, při kterém filmotvorné materiály obsažené v olejových kapičkách putují na povrch těchto olejových kapiček a tam vedou k vytvoření materiálu stěny. Také tyto kapsle jsou mechanicky málo stálé a jsou poměrně citlivé na tlak, podobně jako kapsle získané způsobem popsaným v DE vyložené přihlášce DAS číslo 2 109 335.

DE zveřejněné přihlášky DOS č. 2 242 910 a 2 251 381 popisují rovněž mikrokapsle, které se připravují z isokyanátových předpolymerů. Oba způsoby používají jako prostředků k prodloužení řetězce polyaminů, které jsou jen podmíněně použitelné v oboru ochrany rostlin pro svoji fytotoxicitu.

Podle DE zveřejněné přihlášky DOS číslo 2 311 712 se nechává reagovat reakční produkt diolů nebo polyolů s fosgenem nebo s diisokyanátem nebo s polyisokyanátem s polyaminy, polyestery, polyethery, polyacetyly nebo s polyoly. Přitom vznikají rovněž kapsle s tenkými stěnami, které jsou poměrně citlivé k působení tlaku a při poškození uvolňují účinnou látku rychle a dokonale.

To podobně platí pro způsob popsaný v DE zveřejněné přihlášce DOS číslo 2 312 059, která se týká způsobu výroby polymočovinových kapslí s mimořádně tenkými stěnami.

V DE zveřejněné přihlášce DOS č. 2 404 538 je popsán kontinuální způsob výroby polyurethanpolymočovinového prášku polyadici na hraničních plochách. Tyto částice, které mohou obsahovat v uzavřené formě jiné látky, se získají rozstříkáváním polyisokyanátu nebo předpolymeru do fáze sestávající z plynného diaminu nebo polyaminu. Polyadice na hraničních plochách na polyurethanpolymočovinu probíhá v poletavé fázi isokyanátu popřípadě isokyanátového předpolymeru. Je znám také další způsob podle DE zveřejněné přihlášky č. 25 57 407), podle kterého se vyrábějí polyurethanpolymočovinové duté perly z polyisokyanátu nebo z isokyanátového předpolymeru polyadici s diamini-

nem nebo s polyaminem v plynné fázi, jejichž skořápka při zvláštní variantě způsobu sestává vně z polymočoviny a uvnitř z polyurethanu.

Všechny mikrokapsle, výrobitelné již známými, shora uvedenými způsoby, jsou pro praktické použití v oboru ochrany rostlin nevyhovující pro nedostatečnou mechanickou stálost a/nebo pro závadný obsah fyto-toxicky působících zbytkových podílů monomerů, zvláště aminů.

Tyto nedostatky měly být odstraněny způsobem podle tohoto vynálezu.

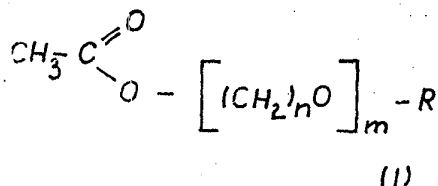
Úkolem vynálezu je výroba částicových útvarů stálých proti působení tlaku a nefytotoxických k enkapsulaci účinných látek zvláště pro ochranu rostlin, které při aplikaci v terénu zůstávají aplikačním zařízením po možnosti nepoškozeny, popřípadě i při určitém mechanickém poškození neztrácejí své pro použití specifické vlastnosti, zvláště schopnost pomalého a řízeného uvolňování účinné látky. Přitom by měly být k použití v úvahu přicházející ochranné látky pro rostliny tak uzavřeny v nosičových částicích, aby se mohly při výrobě vznikající disperze částic nebo z nich sušením získané prášky bez přidavného čištění použít pro ochranu rostlin.

Se zřetelem na vytýčené úkoly, měly tak pro vynález zvláštní význam tato hlediska:

Jelikož četné diaminy nebo polyaminy mají více nebo méně silné fytotoxické působení, bylo nutno zříci se diaminů, používaných zpravidla ve většině případech pro vytváření stěn mikrokapslí. Místo toho prováděna reakce isokyanátové složky s vodou. K předcházejícím ztrátám popřípadě uzavírané účinné látky její možnou reakcí s isokyanátovými podíly potřebnými pro vytváření nosičových částic, použity poměrně k reakci neochotné isokyanátové předpolymery. Jako takové isokyanátové předpolymery jsou vhodné například reakční produkty diisokyanátů nebo polyisokyanátů se sloučeninami, které obsahují několik hydroxylových skupin, jako jsou například dioly nebo polyoly, přičemž se diisokyanátů nebo polyisokyanátů používá v nadbytku, takže vzniklé reakční produkty obsahují ještě dostatečný počet volných isokyanátových skupin, které mohou reagovat jako polyisokyanáty [viz: R. Vieweg, A. Höchtlen, Kunststoff Handbuch (Příručka plastických hmot), svazek VII, str. 84 a další, Carl Hanser-Verlag, Mnichov 1966].

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby polyurethanpolymočovinových kapslí odolných proti působení tlaku se strukturální vnitřní hmotou, které jakožto jádro obsahují kapalinu nemísitelnou s vodou a popřípadě účinné látky, při kterém se spojuje disperze isokyanátového předpolymeru a materiálu jádra v organickém rozpouštěd-

le jakožto organická fáze s vodnou fází obsahující povrchově aktivní prostředek v zóně vysoké turbulence při teplotě 0 až 95 stupňů Celsia a při kterém se nechává reagovat isokyanátový předpolymer s prostředkem sesítujícím polyurethan na polyurethan obsahující močovinné skupiny, který je vyznačen tím, že se jakožto sesítujícího prostředku používá vody a že se používá s vodou nemísitelného organického rozpouštědla, které obsahuje alkylacetát nebo alkoxyalkylacetát obecného vzorce I



kde znamená

m nulu, číslo 1 nebo 2

n číslo 1 až 4,

R alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku.

Při způsobu podle vynálezu se složky pro výrobu směsi isokyanátových předpolymerů volí tak, a tak se navzájem sesouhlasí, aby se dosáhlo optimální elasticity kapslí při ještě dostatečné reaktivitě směsi isokyanátových předpolymerů s vodou. Jako isokyanátové složky přicházejí přitom v úvahu o sobě známé alifatické, aromatické, cykloalifatické nebo aralifatické diisokyanáty nebo polyisokyanáty, zvláště například 2,4-toluylendiisokyanát a 2,6-toluylendiisokyanát, 2,4-hexahydrotoluylendiisokyanát a 2,6-hexahydrotoluylendiisokyanát, difenylmethan-4,4'-diisokyanát a vyšší homology, polymethylenpolyfenylisokyanát technický [^(R)PA-PI], 1,4-tetramethylen-diisokyanát a 1,6-hexamethylen-diisokyanát.

Jakožto dioly nebo polyoly přicházejí v úvahu o sobě známé alifatické dioly nebo polyoly, jejich reakční produkty s alkylenoxidy, jako je ethylenoxid nebo propylenoxid, vícemocné alkoholy jakož také polyalkylenglykoly, zvláště například ethylen-glykol, butylenglykoly, hexandiol-1,6, trimethylolpropan, glycerin, hexantriol, polyethylen-glykol a polypropylen-glykol.

Obzvláště dobrých výsledků se dosahuje například se směsí isokyanátových předpolymerů, která se získá reakcí 2 až 3 molů hexantriolu-(1,2,6) a/nebo (1,1,1)-trimethylolpropanu, 1 molu butandiolu-(1,3) a 1 molu polypropylen-glykolu 1000 s 8 moly toluylendiisokyanátu, přičemž je výrazný stochiometrický nedostatek použitých polyolů. Jakožto rozpouštědlo isokyanátových předpolymerů je obzvláště vhodná směs ethylen-glykolacetátu a xyleny ve hmotnostním poměru 5:1 až 1:5.

Způsobem podle vynálezu používaná, s

vodou nemísitelná organická kapalná fáze obsahuje směs isokyanátových předpolymerů obecně v množství 10 až 40 % hmotnostních, s výhodou v množství 12 až 30 % hmotnostních. Toto množství není především směrem vzhůru omezeno udanými číselnými hodnotami, takže množství isokyanátových předpolymerů může odpovídat také až 70 % hmotnostním. Při příliš malém množství isokyanátových předpolymerů se však již zcela nedosahuje žádané mechanické stálosti vzniklých částic. Kromě směsi isokyanátových předpolymerů a popřípadě enkapsulované účinné látky obsahuje s vodou nemísitelná kapalná, organická fáze 2 až 85 % hmotnostních, zvláště 4 až 50 % hmotnostních alkylacetátu a/nebo alkoxyalkylacetátu obecného vzorce I.

Při použití alkylacetátů je jejich hmotnostní obsah s výhodou větší než 10 procent hmotnostních.

Jako sloučeniny obecného vzorce I se například uvádějí:

ethylacetát, n-propylacetát nebo i-propylacetát, n-butylacetát nebo i-butylacetát, 2-ethoxyethylacetát, 3-methoxy-n-butylacetát nebo n-butyl-diglykolacetát, přičemž výhodnými jsou ethylacetát a/nebo 2-ethoxyethylacetát.

Zbytek do 100 % hmotnostních dispergované a s vodou nemísitelné kapalně, organické fáze sestává z dalších rozpouštědel, která jsou chemicky inertní k isokyanátům, k vodě a k popřípadě enkapsulovaným účinným látkám. Jakožto taková rozpouštědla přicházejí v úvahu například aromatické nebo alifatické uhlovodíky, avšak také estery, ethery a ketony, zvláště například toluen, xyleny, methylnaftaleny, dimethylnaftaleny, parafinové oleje, cyklohexan, 4-methylcyklohexan, benzylester benzoové kyseliny, difenylether, isoforon.

Popřípadě enkapsulovaná účinná látka se může například při teplotě nad svou teplotou tání dispergovat v organické fázi, pokud není sama rozpustná v rozpouštědlovém podílu organické fáze a může se do organické fáze přidávat v odpovídajícím roztoku.

Účinná látka, kterou je s výhodou pesticidní účinná látka, avšak rovněž například farmakon nebo desinfekční látka, páchnoucí nebo vonná látka nebo jiná chemikálie, která nereaguje s isokyanátem nebo s vodou, může být obsažena v dispergované, kapalně, organické fázi v množství 0,1 až 80 % hmotnostních, s výhodou v množství 1 až 60 % hmotnostních a především v množství 5 až 40 % hmotnostních.

Vodná fáze obsahuje 0,5 až 10 % hmotnostních ochranného koloidu, který může sestávat například s výhodou s celulóзовých derivátů, které jsou rozpustné, popřípadě dispergovatelné ve vodě, jako je například karboxymethylcelulóza, hydroxyethylcelulóza,

za nebo karboxymethylhydroxyethylcelulóza, z polyvinylalkoholu a/nebo z arabské gumy. Mohou se přidávat také neionické, anionické nebo kationické povrchově aktivní látky v množství 0,1 až 5 % hmotnostních. Přidávaná množství shora uvedených látek závisí na druhu a složení dispergované organické fáze, molekulární hmotnosti enkapsulované účinné látky, na žádané velikosti částic, na reakční teplotě a na reakční době, na době míchání a na rychlosti míchání a v jednotlivých případech se dá snadno určit předběžnou zkouškou.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu, například při enkapsulaci účinné látky, se roztok směsi isokyanátových předpolymerů s popřípadě enkapsulovanou látkou a s potřebnými přídatnými rozpouštědly předem smíchá a tato směs se přidává do vodné fáze, přičemž se toto přidání provádí s výhodou v jedné zóně vysoké turbulence. K vytvoření zóny vysoké turbulence se používá obecně používaných technických zařízení. K tomu patří například míchací nádoba s intenzivním míchadlem, avšak také trubkovité reaktory se vhodným míchacím zařízením. Přidávání může být přetržité, avšak při použití odpovídajících agregátů také kontinuální. Mohou být výhodná také dodatečná homogenizační zařízení. Doba míchání je asi 2 až 30 minut a závisí na druhu míchacího zařízení a na reaktivitě směsi předpolymerů.

Tímto způsobem se vytvoří disperze organické fáze ve vodné fázi, ve které mají kapky žádanou, volitelnou velikost podle intenzity míchání. Obor velikosti odpovídá zpravidla průměru kapek 1 až 100 mikrometrů, s výhodou 5 až 20 mikrometrů. Pro zvláštní účely je však také možné vytvářet větší průměr 1 až 10 mm. Pro tento případ je toliko nutné volit odpovídající technické zařízení.

Dispergovaná, kapalná, organická fáze může zaujímat podíl asi 20 až 70 % objemových z celkového reakčního objemu, přičemž je výhodný podíl 30 až 55 % objemových.

Teplota enkapsulačního systému se může udržovat v průběhu celého procesu na konstantní výši, může se však také po určitých časových úsecích měnit a účelně by měla být v oboru 0 až 95 °C, s výhodou 20 až 60 stupňů Celsia. Lehké zvýšení teploty na konci reakčního průběhu může být účelné.

V případě, že je žádoucí a účelné dodržovat při přípravě určitou hodnotu pH, je to možné v průběhu nebo po dispergaci organické fáze. Toto opatření může být výhodné v případech, kdy by mohlo rušivě působit pění a s tím spojené zvětšení objemu. Pění je však možno potlačovat kromě řízením hodnoty pH také přísadou protipěnicích prostředků, jako je triisobutylfosfát, což může být výhodné v případě kyselých nebo se zásadami reagujících účinných látek.

S překvapením vznikají při způsobu podle vynálezu látkově jednotné polyurethanpoly-

močovinové částice, které mají obecně kulovitou formu a hladký vnější povrch a uvnitř jsou vyplněny strukturální hmotou vytvořenou sesítovací reakcí. Touto vnitřní hmotou se tak výrazně zlepšuje elasticita částic, že částice podle vynálezu mají dosud nedosažitelnou, vysokou odolnost proti působení tlaku, jakož také užitečně technické a pro použití specifické vlastnosti.

Vnitřní struktury částic, připravených způsobem podle vynálezu, se mohou obměňovat podle podmínek přípravy (druh použitého alkylacetátu nebo alkoxyalkylacetátu) v široké míře. Jak ukazují snímky nebo mikroskopické pozorování řádkovacím elektronovým mikroskopem mohou být v molekulárně disperzních velikostních oborech vytvořeny jako gelové nebo gelovité micely nebo v mikroskopických velikostních oborech mohou být vytvořeny houbovitě nebo pěnovitě a mohou být vytvořeny také až na makroskopicky viditelnou porézní strukturu. Výhodnými jako nosiče především prostředků pro ochranu rostlin jsou v mikroskopických velikostních oborech houbovitě nebo pěnovitě strukturální částice, které vznikají například při výrobě za použití 2-ethoxyethylacetátu a/nebo ethylacetátu (viz příklady 1 až 8).

Mechanická stálost (zvláště odolnost proti působení tlaku) byla měřena na částicích vyrobených způsobem popsaným v příkladu 1, přičemž však z praktických důvodů se používá částic s průměrem 500 až 1250 mikrometrů. Při těchto měřeních registrován průběh síly při vzrůstajícím zatěžování částicových tělísek raznicí. Maximální průměr dotykových ploch raznice/částice je při rychlosti zatěžování 1 mm/min vždy polovinou průměru částice v nezatíženém stavu.

Případně škodlivé síly, které by mohly způsobit lámání částic podle vynálezu jsou ve všech zkouškách deformace tlakem nad hranici měření 40 N [N znamená Newton, to je 0,102 kilopondu]. Pro srovnání se uvádí, že kapsle vyrobené způsobem podle DE zveřejněné přihlášky DOS číslo 1 519 853, vykazují střední sílu vedoucí k lámání kapsle jen 0,1 N.

Pro použití částicových útvarů podle vynálezu jakožto nosičů účinných látek v oboru ochrany rostlin má dále význam, že podíly částic nevykazují žádné fyto toxické působení. Částice, obsahující pesticidy, se mohou také po usušení, které se může provádět o sobě známým způsobem, s výhodou například rozprašovací sušením nebo však také použitím odvodňovacích prostředků, dobře formulovat. Jejich aplikace v terénu je možná bez potíží. Strukturální vnitřní hmota tělísek částic vede kromě jiného k žádoucímu zpožďovanému uvolňování účinné látky a tím ke zlepšení prodlouženého působení enkapsulované látky.

Vynález objasňují následující příklady.

Příklad 1

Pro přípravu vodné fáze se rozpustí 2 g ^(R)Mowiolu 4-88 a 2 g ^(R)Mowiolu 18-88 ve 100 g vody. ^(R)Mowiol 4-88 je polyvinylalkohol jako produkt zmydlnění polyvinylacetátu (stupeň zmydlnění: $87,1 \pm 1,0 \%$), viskozita (vztažená na 4% vodný roztok) je $4 \pm 0,5$ m Pas. ^(R)Mowiol 18-88 je polyvinylalkohol jako produkt zmydlnění polyvinylacetátu (stupeň zmydlnění $87,7 \pm 1,0 \%$), viskozita (vztažená na 4% vodný roztok) je $18 \pm 1,5$ m Pa s.

Pro přípravu organické fáze se smíchá 50 gramů dioktylfthalátu jako vestavované chemikálie s 10 g 2-ethoxyethylacetátu a smíchá se s 30 g 50 % vodného roztoku předpolymeru, získaného reakcí 8 molů toluylendiisokyanátu (poměr isomerů 2,4:2,6 — 80:20) s hexantriolem-1,2,6, butandiolem-1,3 a s polypropylenglykolem 1000 v molárním množství 3:1:1. Jakožto rozpouštědla pro směs předpolymerů se použije směs 2-ethoxyethylacetátu a xylenu ve hmotnostním poměru 2:3.

Do vodné fáze v reakční baňce o obsahu 500 ml se nechá přitéci pomalu za silného míchání intenzivním míchadlem ^(R)Ultra-Turrax při teplotě 30 °C organická fáze. Přitom se vytvoří jemně rozptýlené olejových kapiček ve vodné fázi. Vzniklá velikost kapiček závisí na síle stříhových sil míchadla a je asi 1 až 20 mikrometrů. Jakmile se dosáhne požadované velikosti částic, stačí již jen slabší pohybování reakční látkou. Teplota se zvýší po 30 minutách na 50 °C a udržuje se na této hodnotě po dobu 3 až 4 hodin. Zatímco ihned dochází k vytváření vnější stěny částic, vytváří se vnitřní struktura teprve v průběhu doreagování. Je účelné míchat vzniklou disperzi ještě několik hodin při teplotě místnosti. Následným rozprašovacím sušením se pak vzniklé částice izolují.

Získá se 86 g sypatelného prášku se sypnou popřípadě setřesenou hmotností 28,7 g popřípadě 33,9 g na 100 ml, který obsahuje 57 % hmotnostních uzavřeného dioktylfthalátu. Obsah vlhkosti je asi 0,3 až 0,8 % hmotnostních. Průměr částic je 1 až 20 mikrometrů.

Příklad 2

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 1, do organické fáze se však místo roztoku dioktylfthalátu přidává roztok 50 g Heptenofosu v 15 g methylnaftalenu (směs technických izomerů). Heptenofos je 7-chlorbicyklo[3,2,0]hepta-2,6-dien-6-yl-di-methylfosfát.

Rozprašovacím sušením se získá 90 g volně tekoucího prášku se sypnou popřípadě setřesenou hmotností 36,5 g popřípadě 40,5 gramu na 100 ml, který obsahuje 51 procent hmotnostních uzavřeného Heptenofosu.

Příklad 3

Způsobem obdobným jako podle příkladu 1 se připraví vodná fáze z 2 g ^(R)Mowiolu 4-88 a 2 g ^(R)Mowiolu 18-88 v 80 g vody.

Organická fáze sestává z 50 g Heptenofosu v 15 g ethylacetátu a z 40 g 50% roztoku isokyanátového předpolymeru jako podle příkladu 1.

Jakožto rozpouštědla isokyanátového předpolymeru použito ethylacetátu. Organická fáze se do vodné fáze přidává za podmínek uvedených v příkladu 1 a rovněž reakční směs se zpracovává za podmínek uvedených v příkladu 1.

Získá se 103 g volně tekoucího prášku se sypnou popřípadě setřesenou hmotností 35,0 g popřípadě 39,3 g na 100 ml, který obsahuje v enkapsulované formě 45 % hmotnostních Heptenofosu.

Příklad 4

Způsobem obdobným jako podle příkladu 1 se připraví vodná fáze z 2 g ^(R)Mowiolu 4-88 a z 2 g ^(R)Mowiolu 18-88 v 80 g vody.

Organická fáze sestává z 40 g Heptenofosu v 25 g ethylacetátu a z 40 g 50% roztoku isokyanátového předpolymeru, který se získá reakcí 8 molů toluylendiisokyanátu (poměr 2,4:2,6 — 80:20) s 5 moly hexantriolu-1,2,6. Jakožto rozpouštědla pro isokyanátové předpolymery použito ethylacetátu. Organická fáze se do vodné fáze přidává za podmínek uvedených v příkladu 1. Získá se 189 g jemně disperzní vodné disperze mikrokapslí, které obsahují 21 % hmotnostních enkapsulovaného Heptenofosu.

Příklad 5

Způsobem obdobným jako podle příkladu 1 se připraví vodná fáze z 2,5 g ^(R)Mowiolu 18-88, 0,5 g neionogenní povrchově aktivní látky na bázi polyglykoetheru ricinového oleje s 40 ethylenoxidovými jednotkami a ze 100 g vody.

Organická fáze sestává z 30 g Endosulfanu v 30 g methylnaftalenu (technická směs isomerů). Endosulfan je 6,7,8,9,10,10-hexachlor-1,5,5a,9a-tetrahydro-6,9-methan-2,4,3-benzodioxathiepin-3-oxid. Organická fáze sestává dále z 45 g 50% roztoku předpolymeru, který se získá reakcí 8 molů toluylendiisokyanátu (poměr isomerů 2,4:2,6 — 80:20) s (1,1,1)-trimethylolpropanem, butandiolem-1,3 a s polypropylenglykolem 1000 v molárním poměru 3:1:1. Jakožto rozpouštědla použito směsi 2-ethoxyethylacetátu a xylenu ve hmotnostním poměru 2:1.

Organická fáze se přidává do vodné fáze za podmínek uvedených v příkladu 1.

Získá se 208 g jemně disperzní vodné disperze mikrokapslí, které obsahují 14 % hmotnostních enkapsulovaného Endosulfanu.

Příklad 6

Způsobem obdobným jako podle příkladu 1 se připraví vodná fáze z 2 g ^(R)Mowiolu 4-88 a z 2 g ^(R)Mowiolu 18-88 v 80 g vody.

Organická fáze sestává z 64 g Dinosebacetátu v 10 g 2-ethoxyethylacetátu a z 40 g 50% roztoku předpolymeru jako podle příkladu 1. Dinosebacetát je 2-sek.-butyl-4,6-dinitrofenylacetát. Jakožto rozpouštědla pro isokyanátové předpolymery se použije směsí 2-ethoxyethylacetátu a xylenu ve hmotnostním poměru 2:3. Organická fáze se do vodné fáze přidává za podmínek uvedených v příkladu 1 a rovněž za podmínek uvedených v příkladu 1 se reakční směs zpracovává.

Získá se 105 g volně tekoucího prášku se sypnou popřípadě setřesenou hmotností 41,6 gramu popřípadě 51,4 gramu na 100 mililitrů, který obsahuje v enkapsulované formě 54 % hmotnostní Dinosebacetátu.

Příklad 7

Způsobem obdobným jako podle příkladu 1 se připraví vodná fáze z 4,5 g ^(R)Mowiolu 18-88 ve 200 g vody.

Organická fáze sestává ze 125 g Pyrazofosu a 2 g epichlorhydrinu v 50 g xylenu a z 85 g 50% roztoku směsi předpolymerů jako podle příkladu 1. Pyrazofos je 2-(0,0-diethylthionofosforyl)-5-methyl-6-karboxypyrazolo[1,5a]pyrimidin. Jakožto rozpouštědla pro

směs předpolymerů použito směsí 2-ethoxyethylacetátu a xylenu ve hmotnostním poměru 2:3. Organická fáze se do vodné fáze přidává za podmínek uvedených v příkladu 1. Po reakční době 4 až 5 hodin při teplotě 50 °C a po doreagování po dobu 10 až 12 hodin při teplotě místnosti se částice suší rozprašovacím způsobem.

Získá se 230 g volně tekoucího prášku se sypnou hmotností popřípadě se setřesenou hmotností 36 g popřípadě 42,5 g na 100 ml, který obsahuje v enkapsulované formě 47 % hmotnostních Pyrazofosu.

Příklad 8

Způsobem obdobným jako podle příkladu 1 se připraví vodná fáze ze 3 g arabské gumy, 1,5 g ^(R)Mowiolu 18-88 a 100 g vody.

Organická fáze sestává ze 125 g Triazofosu a 2 g epichlorhydrinu v 30 g 2-ethoxyethylacetátu a z 50 g 50% roztoku směsi předpolymerů jako podle příkladu 1, která je rovněž rozpuštěna ve směsí 2-ethoxyethylacetátu a xylenu v hmotnostním poměru 2:3. Triazofos je O,O-diethyl-(1-fenyl-1,2,4-triazol-3-yl)thionofosfát. Organická fáze se do vodné fáze přidává způsobem a za podmínek uvedených v příkladu 1 při stejné reakční době.

Získá se 311,5 g jemně disperzní vodné disperze mikrokapslí, které obsahují v enkapsulované formě 40 % hmotnostních Triazofosu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polyurethanpolymochovinových kapslí odolných proti působení tlaku se strukturální vnitřní hmotou, které jakožto jádro obsahují kapalinu nemísitelnou s vodou a popřípadě účinné látky, při kterém se spojuje disperze isokyanátového předpolymeru a materiálu jádra v organickém rozpouštědle jakožto organická fáze s vodnou fází obsahující povrchově aktivní prostředek v zóně vysoké turbulence při teplotě 0 až 95 °C a při kterém se nechává reagovat isokyanátový předpolymer s prostředkem sesítujícím polyurethan na polyurethan obsahující močovinné skupiny, vyznačený tím, že se jakožto sesítujícího prostředku používá vody a že se používá s vodou nemísitelného organického rozpouštědla, které obsahuje alkylacetát a/nebo alkoxyalkylacetát obecného vzorce I

kde znamená

m nulu, číslo 1 nebo 2,

n číslo 1 až 4,

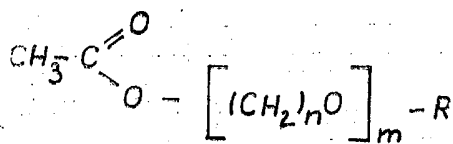
R alkylovou skupinu s 1 až 5 atomy uhlíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že organická, s vodou nemísitelná fáze obsahuje 2 až 85 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že podíl sloučeniny obecného vzorce I v organické fázi je 4 až 50 % hmotnostních.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jakožto sloučeniny obecného vzorce I používá 2-ethoxyethylacetátu a/nebo ethylacetátu.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že podíl s vodou nemísitelné organické fáze je 20 až 70 % objemových, vztaženo na reakční objem jako celek.



(I)