



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

251074
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 25/10

(22) Přihlášeno 24 02 83

(21) (PV 1246-83)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 02 82
(352662) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 08 88

(72)

Autor vynálezu

SHASHA BARUCH SALEH, TRIMNELL DONALD, PEORIA, ILLINOIS
(Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Způsob zapouzdření účinné látky chemického prostředku

1

2

Způsob zapouzdření účinné látky chemického prostředku spočívající v připravení jejího roztoku nebo disperze ve vodné pastě polyhydroxypolymeru tvořícího gel, kde uvedená pasta má koncentraci pevných látek uvedeného polyhydroxypolymeru 10 až 40 % a hmotnostní poměr uvedeného polyhydroxypolymeru k účinné látce je v rozmezí 1 : 10 až 1 : 1, v přidání práškové kyseliny borité nebo jejího derivátu při pH v rozmezí 7,5 až 8,5 za vytvoření spojitého nerozpustného gelu a s obsahem nespojitě fáze zachycené účinné látky a ve vytvoření volně tekoucích částic rozdrčením gelu a smícháním vzniklých částic s práškovitým materiálem výhodně na bázi škrobu.

Zapouzdření biologicky účinných směsí zlepšuje bezpečnost při manipulaci a zpomaluje uvolňování těchto sloučenin do okolí. Vysoce těkavé kapaliny jsou chráněny proti ztrátám odpařováním. Zapouzdřením je také zajištěna ochrana proti rozkladu zářením.

Vynález se týká způsobu zapouzdření účinné látky chemického prostředku. Ačkoliv se Spojené státy americké pokusily regulovat škůdce jako plevel, hmyz, hlísty a plísňe asi 2 miliardami liber pesticidů ročně, představují tito škůdci stále ztrátu roční hospodářské produkce 35 miliard dolarů. Tato ztráta je ekvivalentní 30% celkové tržní hodnoty hospodářských produktů. Část problému zahrnuje nedostatečné využití pesticidů na označených místech jako při větru, odpařování, vyluhování, rozpadu a znehodnocování na nevytyčených plochách. Jednou cestou k dosažení účinnějšího využití pesticidů je regulované uvolňování přípravků schopné snížené rychlosti aplikace, dovolující méně aplikací, umožňující omezit regulaci na vytyčené plochy, snižující ztráty odpařením a rozpadem a zajišťující pomalé uvolňování pesticidu současně za přítomnosti vlhkosti a polních mikroorganismů. Kromě toho zajišťuje regulované uvolňování zdravější okolí, snižuje toxicitu vůči žádoucím rostlinám, umožňuje bezpečnější zacházení s pesticidem a prodlužuje životnost zbylého pesticidu do následující vegetační sezóny.

Dosud byly uveřejněny různé pokusy směřující k regulovanému uvolňování chemických prostředků pomocí zapouzdřujícího materiálu na základě škrobu. V USA patentu č. 4 277 364 a v přihlášce č. 150 550 uveřejňuje Shasha et al. metody zapouzdření, přičemž polyhydroxylový polymer xanthátu a kopulační prostředek reagují z jediné fáze za vytvoření nerozpustné xanthidové matrice, čímž se zachytí účinný prostředek. Systém podle Shashy et al. má výhodu v provádění ve vodném a nevodném dvojfázovém systému a také v jednofázovém systému, přičemž je materiál tvořící matici a účinný materiál rozpustný ve stejném rozpouštědle. Další výhodou je to, že počáteční reakční směs se převede na ztuhlou hmotu, která rychle schne a rozmělní se po vytlačení přebytku vody na obvyklý produkt. Tím se odstraní zapouzdření z kapalného prostředí, které je nezbytné pro koacervační a povrchově polymerační metody. Rozšíření metody podle Shashy et al. brání neochota průmyslových podniků zpracovávat hořlavý a toxický materiál.

V USA patentní přihlášce č. 202, 396, uveřejňuje Shasha systém pro zapouzdření určitých typů pesticidních prostředků rychlou přeměnou alkoxidu s dvojmocným kationtem jako vápníkem, báriem a stronciem obsahujícího škrob na nerozpustnou formu. Zatímco je tento systém aplikovaný na prostředky nerozpustné ve vodě, není zejména vhodný pro prostředky rozpustné ve vodě, natož pro látky schopné alkalické degradace.

Nyní byla neočekávaně zjištěna metoda zapouzdření skutečně všech typů chemických prostředků bez ohledu na charakteristiku rozpustnosti. Prostředky se rozpustí

nebo dispergují ve vodné pastě polyhydroxypolymeru, která se nechá reagovat při alkalickém pH s kyselinou boritou nebo derivátem kyseliny borité za vytvoření spojitě nerozpustné matrice gelu zachycujícího nespojitou fázi účinné látky prostředku. Tento systém nejen odstraňuje použití xanthátu, ale také je proveditelný za mírně alkalické hodnoty pH, čímž umožňuje zapouzdření chemikálií citlivých na kyselinu a nejvíce citlivých na alkálie. Kromě toho se usnadní použitím pevných látek ve značném přebytku vzhledem k přípustnému obsahu adukčního systému Shasha s dvojmocným kationtem dehydratace konečného produktu.

Řešeným problémem je zajistit jednoduchý, univerzální a průmyslově přijatelný způsob zapouzdření chemických prostředků.

Způsobem podle vynálezu se připraví volně tekoucí práškový produkt, ve kterém je zapouzdřená látka dostatečně chráněna pro bezpečnou manipulaci, regulovatelné uvolňování do okolí a odolnost proti ztrátám odpařováním, vyluhováním, větrným přenosem a rozkladem slunečním světlem.

Způsob zapouzdření účinné látky chemického prostředku zvoleného ze skupiny zahrnující

S-ethyl-dipropylthiokarbamát,
1,2-dibrom-3-chlorpropan,
S-ethyl-di-isobutylthiokarbamát,
methyl-dithiokarbamát sodný,
trifluralin,
2,3,5,6-tetrachlorteraftalovou kyselinu,
2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-methylkarbamát,
S-propylthiokarbamát,
S-propylbutyl-ethylkarbamothionát,
S-ethylcyklohexylethylkarbamothionát,
S-ethylhexahydro-1-azepin-1-karbothioát,
S-[2,3,3-trichlor-2-propenyl-(bis)methyl-ethyl]karbamothioát,
N-butyl-n-ethyl-2,6-dinitro-4-(trifluormethyl)benzenamin,
N-ethyl-N-[2-methyl-2-propenyl(-2,6-dinitro-4-)trifluormethyl]benzenamin,
N-[1,1-dimethylethyl(N'-ethyl-6-)methylthio]-1,3,5-triazin-2,4-diamin,
propylenglykolbutyletherester kyseliny
2,4-dichlorfenoxycetové,
2,3,5,6-tetrachlor-1,3-benzendikarbonitrid,
O-ethyl-S-fenylethylfosfonodithioát,
O,O-diethyl-O-6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinylfosforothioát,
S-ethyl-di-isobutylthiokarbamát a
N,N-diallyldichloracetamid,

se vyznačuje tím, že se připraví její roztok nebo disperze ve vodné pastě polyhydroxypolymeru tvořící gel zvoleného ze skupiny zahrnující škrob, škrob modifikovaný kyselinou, karboxymethylcelulózu, dextran, xylan, polyvinylalkohol, kde uvedená pasta má koncentraci pevných látek uvedeného polyhydroxypolymeru 10 až 40% hmotnostní poměr uvedeného polyhydroxypolymeru k ú-

činné látky je v rozmezí 1 : 10 až 1 : 1, načež se do získaného roztoku nebo disperze vmíchá při pH v rozmezí 7,5 až 8,5 prášková kyselina boritá nebo její derivát za vytvoření spojitého nerozpustného gelu s obsahem nespojité fáze zachycené účinné látky, načež se z gelu vytvoří tekoucí částice rozdrčením gelu a smícháním vzniklých částic s práškovým materiálem výhodně na bázi škrobu a potom se získané obalené částice suší.

pH uvedeného roztoku nebo disperze se upraví do uvedeného rozmezí přidávkou hydroxidu amonného.

Polyhydroxypolymery vhodné jako materiály tvořící matici podle vynálezu zahrnují jakékoliv polymery, které jsou schopné tvoření gelu. Příkladem jsou přírodní škroby jako obilninový nebo bramborový škrob a mouka obsahující tyto škroby a známé odvozené a modifikované škroby. Tyto škroby mohou být v původní granulované formě nebo se mohou částečně nebo úplně předem želatinovat. Příkladem jiných želatinizovatelných polyhydroxypolymerů je karboxymethylcelulóza, dextran, xylan a polyvinylalkohol. S výhodou se použije škrob, který se může před přípravou uvedeného roztoku nebo disperze předem želatinovat.

Polyhydroxypolymery se připraví pro zapouzdření převedením na vodnou pastu. Převedení předem želatinovaného škrobu na pastu se samozřejmě rychle provede vmícháním materiálu do vody. Jiné polyhydroxypolymery se převedou na pastu buď zahříváním jejich disperze ve vodě, nebo přeměnou na alkoxid hydroxidem alkalického kovu. Nejvhodnějšími činidly pro alkoxidaci je hydroxid sodný a draselný a reaguje s polyhydroxypolymerem ve vodné suspenzi při okolní teplotě. Poměr alkalického kovu k opakující se jednotce polymeru použité pro tento stupeň je molárně v rozmezí 1 : 4 až 1 : 1 a s výhodou v rozmezí 1 : 3 až 1 : 2. Hladina alkálií větší než 1 : 1 způsobuje nežádoucí okluzi borité soli v konečném produktu. Pro účely tohoto vynálezu se požaduje pastovitý polyhydroxypolymer ve vodné fázi, která by tvořila souvislou fázi zapouzdřovacího systému.

Koncentrace polyhydroxypolymeru ve vodné suspenzi před vytvořením pasty se udržuje s výhodou v rozmezí 25 až 30% pevné látky. Při vyšší koncentraci se získání konečného produktu zjednoduší, jak popsáno v následujícím.

Účinná látka, která se má zapouzdřit, se smíchá s polyhydroxypolymerem buď před nebo po vytvoření pasty jakýmkoliv běžným způsobem pro získání poměrně rovnoměrného rozptýlení.

Při vyšší koncentraci pevné látky polyhydroxypolymeru je výhodné vmíchání před vytvořením pasty. Hladina prostředku, který tvoří nesouvislou fázi disperze, má být dostatečně malá, aby se udržela stálá di-

sperze, dokud se nevytvoří nerozpustná pasta. Záleží na odborníkovi, aby stanovil maximální hladinu, při které může být příslušný prostředek účinně uložen do systému. Při téměř úplném zapouzdření je typický poměr prostředku k polyhydroxypolymeru na suchém hmotnostním základě v rozmezí 1 ku 10 až 2 : 3, ačkoliv při stejném prostředku může být nejvyšší 1 : 1. Pro účely provedení závisí účinné množství účinného materiálu pouze na jeho typu a charakteristice, na síle matrice a na zamýšleném použití produktu. Velice těkává kapalina například vyžaduje silnější strukturu než netěkává pevná látka a podle toho se může včlenit při nižší hladině. Podobně se včlení těkává kapalina, která se má úplně odstranit z prostředí, při nižší hladině než kapalina, která se má použít jako pomalu se uvolňující pesticid. „Účinné množství vhodného biologického prostředku“ je míněna jako množství účinného materiálu, kterým se má dosáhnout žádaného výsledku, například přitažlivost, odpudivost nebo vyhubení škůdců, uvolnění detekovatelného aroma nebo vůně nebo zlepšení růstu rostlin, když se zapouzdřená směs obsahující účinné množství prostředku umístí ve správném prostředí.

Chemické biologické prostředky vhodné pro použití zahrnují organické nebo anorganické pevné látky schopné jemného rozmělnění nebo jakoukoliv kapalinu, s podmínkou, že prostředek nezasahuje do procesu zapouzdření a nereaguje nebo nerozpouští matici. Zejména jsou vhodné chemikálie a chemické přípravky, které odpovídají výše uvedeným kritériím a které se klasifikují jako známé herbicidy, insekticidy, fungicidy, nematocidy, baktericidy, rodenticidy, moluscicidy, akaricidy, larvacidy, desinfekční prostředky, odpudivé prostředky pro zvířata, odpudivé prostředky pro hmyz, regulátory růstu rostlin, hnojiva, feromony, sexuální vábidla, aromatické směsi nebo vonné směsi.

Příklady herbicidů zahrnují:

S-ethylpropylkarbamothioát,

S-propyldipropylkarbamothioát,

S-propylbutylethylkarbamothioát,

S-ethylcyklohexylethylkarbamothioát,

S-ethylbis(2-methylpropyl)karbamothioát,

S-ethylhexahydro-1-H-azepin-1-karbothioát,

S-[2,3,3-trichloro-2-propenyl(-bis)1-methylethyl]karbamothioát,

2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-(trifluormethyl)-benzenamin,

- N-butyl-N-ethyl-2,6-dinitro-4-(trifluormethyl)benzenamin,
- N-[cyklopropylmethyl(-2,6-dinitro-N-propyl-4-)trifluoromethyl]benzenamin,
- N-ethyl N-[2-methyl-2-propenyl-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)]benzenamin,
- dimethyl 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzendikarboxylát,
- N-[1,1-di-methylethyl(-N'-ethyl-6-)methylthio]-1,3,5-triazin-2,4-diamin,
- 2-chloro-N-[2-ethyl-6-methylfenyl(-N)2-methoxy-1-methylethyl]acetamid,
- 2-chloro-N-[2,6-diethylfenyl(-N)methoxymethyl]acetamid,
- polypropylen-glykol, butyl. ether-ester-2,4-dichlorfenoxycetové kyseliny a
- 2,6-dichlorbenzonitril.

Příklady fungicidů zahrnují

- 3a,4,7,7a-tetrahydro-2-[(trichlormethyl/thio-1-H-isoindol-1,3/2H)-dion,
- 3a,4,7,7a-tetrahydro-2-[(1,1,2,2-tetrachloro-ethyl/thio)-1-H-isoindol-1,3/2H]dion-2,3,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenadikarbo-nitril, a
- methyldithiokarbamat sodný.

Příklady insekticidů zahrnují:

- N-[(4-chlorofenyl/amino)karbonyl]-2,6-difluorobenzamid,
- 1,1'-[2,2,2-trichloroethyliden(bis)4-chlorbenzen]2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-methylkarbamát O,O-diethyl O-6-methyl-2-(1-methylethyl)4-pyrimidinylfosforothioát a O-ethyl-S-fenylethylfosfonodithioát.

1,2-dibrom-3-chlorpropan je příkladem vhodného nematocidu. Další směsi vhodné jako účinný materiál pro použití podle vynálezu jako organická a anorganická hnojiva, adjuvans a podobně jsou běžně známé. Účinné materiály rozpuštěné, emulgované nebo jinak dispergované v rozpouštědle nebo v nosiči a sloučené směsi výše uvedených typů směsí se mohou rovněž snadno zapouzdřit tímto způsobem.

Pro gelování polyhydroxypolymeru musí být alkalické pH, které pro účely vynálezu má být vyšší než 7,5. Jestliže se má materiál převést na pastu působením silného hydroxidu, jak uvedeno dříve, bude pH typicky v rozmezí 9 až 11 v závislosti na polyhydroxypolymeru a biologickém prostřed-

ku. Jestliže se však převedení na pastu ovlivňuje zahříváním, může se pH upravit přidávkou alkálií. Pro prostředky citlivé na silné alkalické podmínky se doporučuje, aby se pH upravilo pomocí hydroxidu amonného na hodnotu v rozmezí 7,5 až 8,5. Pro prostředky citlivé na alkálie se také výhodně chrání posunutím úpravy až před gelování nebo úpravou pH současně s gelováním.

Pasta se geluje za přítomnosti biologického prostředku přidáním gelovacího činidla jako kyseliny borité nebo derivátů kyseliny borité. Obvykle je výhodná kyselina boritá tam, kde se požaduje částečná nebo úplná neutralizace pasty, zejména jestliže je silně zásaditá. Ijnak zahrnují vhodné deriváty jakýkoliv boritan, jako metaboritan sodný, tetraboxitan sodný (borax) a pentaboritan amonný. Gelovací činidlo může se buď předem rozpustit ve vodném prostředí nebo jinak přidat jako jemně rozmělněný prášek mající velikost částic menší než 60 μ m. Jeho hladina se musí zvolit tak, aby zapříčinila dostatečné gelování bez nadměrné okluze soli. Obecně je molární poměr gelovacího činidla k hydroxidu v rozmezí 1 : 5 až 5 : 1 a s výhodou 1 : 2 až 2 : 1. Je výhodné rychle smíchat gelovací činidlo s pastou, aby se ovlivnila okamžitá reakce. Po vstupu do reakce reaguje činidlo s polyhydroxypolymerem z jediné fáze. Teplota není v podstatě rozhodující, gelování snadno nastává při teplotě místnosti. Výsledkem je v podstatě homogenní pryžovitá hmota podobná předešlé disperzi, ve které je nyní nespojitá fáze účinné složky stejnoměrně dispergovaná ve spojitě fázi nerozpustného gelu matrice.

Při zapouzdření se přemění pryžovitá hmota na oddělené, volně tekoucí, neaglomerující částice. Podle jedné metody zapouzdření se smíchá gelovitá matrice s práškovitým potahovacím materiálem v poměru povlak : gel 1 : 10 až 1 : 1 na suchém hmotnostním základě. Při míchání se gel současně rozdělí na malé částice a potáhne k zabránění aglomerace. Hladina potahovacího materiálu současně s typem a rozsahem dělení stanoví konečnou velikost částic. Výhodný potahovací materiál je neželatinizovaný perleťový kukuřičný škrob, také se mohou výhodně použít další práškovité materiály jako moučka, kysličník křemičitý, hlínky a podobně. V jiném provedení se může gel rozlámat na malé částice a potom dehydratovat suspenzí v přebytku alkoholu. Voda difunduje z matrice do alkoholu s minimální ztrátou účinné složky. Zatímco s oběma metodami se získají neaglomerující částice, které se mohou snadno prosít a sušit na vzduchu, potahovací metoda je výhodná pro maximální zadržení těkavých činidel. Potahovací materiál zřejmě utěsňuje horní póry blízko povrchu částic a existuje přímá závislost mezi hladinou přísady a procentem zadržených těkavých látek. Vhodným výbě-

rem materiálů a poměrů v rámci vynálezu se docílí téměř kvantitativního zapouzdření chemických biologických prostředků a uvolňování produktu se přizpůsobí přesným požadavkům.

Po vysušení produktu se získá sypký granulovitý nebo práškovitý materiál a po navlhčení se začne biochemicky rozkládat matrice a uvolňovat účinná složka. Pole, zahrady a podobně, kde se normálně používají pesticidy, atraktanty, odpudivé látky, regulátory růstu rostlin a hnojiva, obsahují dostatečnou přírodní nebo přidanou vlhkost k započatí uvolňování. Zřejmě se mechanismus uvolňování ovlivní biochemickým rozkladem polyhydroxypolymerové matrice a přemístěním vody a difúzí póry matrice.

Vynález objasňují bez omezení následující příklady.

Příklad 1

45 g granulovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a 20 g „Eradicanu 6 7E“ (S-ethyl-di-propylthiokarbamat — emulgovatelný koncentrát), (e. k.), 83 % účinné složky (úč. sl.). Roztok 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) se vmíchá do kaše za použití mísiče typu „Waring“, aby se škrob přeměnil na pastu. Do pasty se vmíchá 5 g jemně práškovité kyseliny borité a tím se přemění rychle na pryžovitý gel. Během dalšího míchání se přidá 18 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu jako potahovací látky a získají se neadhezivní částice procházející sítím 3 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po vysušení 88,3 g a 89 % částic procházelo sítím v rozmezí 10—35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 1,43 % N, což odpovídá 19,3 % účinné složky a 97% zapouzdření. Procento zapouzdření představuje množství účinné složky nalezené v konečném produktu dělené výchozím množstvím účinné látky krát 100.

Příklad 2

45 g karboxymethylcelulózy sodné se smíchá se 70 ml vody a 10 g „Eradicanu 6,7E“. Směs se zahřívá na 50 °C a míchá se, až se získá homogenní pasta. Do pasty se vmíchá roztok 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) za použití mísiče typu „Waring“ a přidá se 5 g jemně práškovité kyseliny borité. Výsledný pryžovitý gel se míchá se 30 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu, aby se získaly neadhezivní částice procházející sítím o velikosti 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek po sušení přes noc byl 93,7 g a produkt obsahoval 0,62 % N, což odpovídá 8,4 % účinné složky a 94% zapouzdření.

Příklad 3

15 g farmaceutického dextranu, mol. hmot-

nost 68 000, se převede na pastu ve směsi 10 ml vodného NaOH (0,67 g NaOH) a 7 ml vody. Přidají se 3 g „Eradicanu 6,7E“ a 1 g jemně práškovité kyseliny borité a směs se míchá, dokud nenastane gelovatění. Produkt se potáhne 6 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu a získají se neadhezivní částice procházející sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek po sušení přes noc byl 25,3 g a produkt obsahoval 0,63 % N, což odpovídá 8,5 % účinné složky a 86% zapouzdření.

Příklad 4

15 g pšeničného xylanu se smíchá se 3 g „Eradicanu 6,7E“, 25 ml vody a 17 ml vodného NaOH (1,1 g NaOH). Výsledná pasta se míchá se 2 g jemně práškovité kyseliny borité za vzniku gelu. Gel se potáhne 10 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu v míchače a proseje se sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 30,8 g a produkt obsahoval 0,42 % N, což odpovídá 5,7 % účinné složky a 70% zapouzdření.

Příklad 5

15 g polyvinylalkoholu („T-25“, „Du Pont“) se suspenduje v 85 ml vody a zahřívá se na 60 °C do rozpuštění. Po ochlazení na 20 °C se vmíchá 10,1 g „Fumazonu“ (1,2-dibrom-3-chlorpropan, e. k., 86 % úč. sl.) a přidá se 25 ml vodného NaOH (1,67 g NaOH). 3 g jemně práškovité kyseliny borité vyvolávají gelovatění. Produkt se potáhne 5 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu a proseje se sítím 4 ok. Výtěžek byl po sušení přes noc 31,7 g se 77 % částic procházejících sítím v rozmezí 4—10 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 17,9 % halogenu, což odpovídá 21,6 % účinné složky a 75% zapouzdření.

Příklad 6

45 g kysele modifikovaného škrobu („Clinton 290 B“) se rozmíchá na kaši se 45 g vody a 10 g přípravku „Sutan Plus 6,7E“ [S-ethyl-di-isobutylthiokarbamat (butylát), e. k., 85 % úč. sl.]. Pasta se převede na pryžovitý gel mícháním s 5 g jemně práškovité kyseliny borité. Produkt se potáhne 28 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu a částice se prosejí sítím 10 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 86,5 g a obsahoval 0,60 % N, což odpovídá 9,3 % účinné složky a 94% zapouzdření.

Příklad 7

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a v kaši se rozpustí 10 g močoviny. Kaše se potom převede na pastu s 50 ml

vodného roztoku NaOH (3,3 g NaOH) a pasta se převede za míchání s 5 g jemně práškovité kyseliny borité na pryžovitý gel. Přidá se 5 g perleťového kukuřičného škrobu a částice se prosejí sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek po sušení na vzduchu přes noc byl 64,1 g a produkt obsahoval 6,82 % N, což odpovídá 14,6 % účinné složky a 100% zapouzdření.

Příklad 8

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši s 30,5 g přípravku „Vapam“ (32,7% vodný methyl-dithiokarbamat sodný) a 40 ml vody. Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného roztoku NaOH (3,3 g NaOH) a pasta se převede přidavkem 5 g jemně práškovité kyseliny borité na pryžovitý gel. Produkt se potáhne 5 g perleťového kukuřičného škrobu a částice se prosejí sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení 67,0 g a obsahoval 6,6 % S, což odpovídá 13,3 % účinné složky a 83% zapouzdření.

Příklad 9

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a 10 g práškovitého přípravku „Treflan“ (98,6 % trifluralinu). Přidá se roztok 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) a rychle se míchá v míchačce, dokud se teplota nezvýší na 50 °C, aby se „Treflan“ roztavil a dobře dispergoval do pasty. Vmíchá se 5 g jemně práškovité kyseliny borité, až je gelovatění úplné. Produkt se potáhne 6 g perleťového kukuřičného škrobu a proseje se sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek po sušení přes noc byl 67,1 g a obsahoval 1,49 % N, což odpovídá 13,5 % účinné složky a 91% zapouzdření. Vzorek promytý hexanem ukázal, že 98 % účinné složky je zapouzdřeno a pouze 2 % jsou na povrchu.

Příklad 10

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a 10,3 g technického „Sutanu“ (97,5% butylát). Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) a převede se na gel 5 g kyseliny borité. Gel se manuálně rozláme na malé kousky a suspenduje se 30 minut ve 200 ml ethylalkoholu a získá se dehydratovaný produkt, který se filtruje a rozmělní v míchačce na prášek, aby prošel sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 65,7 g a obsahoval 0,84 % N, což odpovídá 13,1 % účinné složky a 86% zapouzdření.

Příklad 11

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a přidá se 13,3 g přípravku „Dacthal 75 W“ [2,3,5,6-tetrachlortereftalová kyselina (chlorethaldimethyl), smáčivý prášek, 75 %

úč. sl.]. Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) a převede se na gel přidáním 5 g kyseliny borité. Gel se potáhne 6 g dalšího perleťového kukuřičného škrobu a proseje se sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 71,7 g a obsahoval 6,3 g Cl, což odpovídá 14,5 % účinné složky a 100% zapouzdření.

Příklad 12

15 g polyvinylalkoholu („T-25“, Du Pont) se suspenduje v 85 ml vody a zahřeje se na 60 °C, aby se rozpustil. Po ochlazení na 20 °C se přidá 10 g přípravku „Eradicane 6,7 E“ a směs se převede na gel přidáním 3 g pentaboritanu amonného. Částice se potáhnou 10 g perleťového kukuřičného škrobu a proseje se sítem 8 ok. Výtěžek byl po sušení přes noc 36,1 g s 95 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 3,70 % S, což odpovídá 21,9 % účinné složky a 91% zapouzdření.

Příklad 13

Směs 0,150 g polyvinylalkoholu („T-25“, „Du Pont“) ve 0,85 ml vody se zahřívá na parní lázni, až se polyvinylalkohol rozpustí. Potom se vmíchá 0,100 g přípravku „Ficam“ [2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-methyl-karbamat (bendiocarb)] a potom 0,030 g tetraboritanu sodného (borax), aby nastalo gelovatění. Produkt se potáhne 0,100 g perleťového kukuřičného škrobu a proseje se sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 0,374 g a obsahoval 1,58 % N, což odpovídá 25,1 % účinné složky a 94% zapouzdření.

Příklad 14

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a 11,9 g „Eradicanu 6,7E“. Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) a potom se převede na pryžový gel přidáním 5 g kyseliny borité. Gel se manuálně rozláme na malé kousky a suspenduje se 30 minut ve 200 ml ethylalkoholu a získá se dehydratovaný produkt, který se filtruje a rozmělní v míchačce na prášek, aby prošel sítem 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 63,3 g a 94 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 0,97 % N, což odpovídá 13,1 % účinné složky a 83% zapouzdření.

Příklad 15

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a 20 g „Vernamu 7,0E“ [S-propyldipropylthiokarbamat (vernolate), 88 % úč. sl.]. Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH) a pasta se potom

převede na pryžovitý gel přidáním 5 g kyseliny borité. Gel se smíchá se 6 g kyslíčnicku křemičitého „Hy-cel“ a získá se neadhezivní částice procházející sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 77,2 g s 91 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 1,27 % N, což odpovídá 18,4 % účinné složky a 86% zapouzdření.

Příklad 16

Opakuje se příklad 1 s rozdílem, že se použije 6 g místo 18 g perleťového kukuřičného škrobu k potažení produktu před sušením. Výtěžek byl po sušení 78,0 g se 72 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 1,35 % N, což odpovídá 18,2 % účinné složky a 84% zapouzdření.

Vzorky 0,100 g tohoto rozmezí ok se suspendují v 1, 3, 5 a 7 ml vody a odpaří se přes noc do sucha k ukázání regulovaného uvolňování. Analýza dusíku indikovala, že byla ztráta 20, 41, 48 a 64 % účinné složky. Vzorky 0,100 g jílového obchodního granulótu „Eptam 10 G“ byly pro srovnání odpařeny se stejným množstvím vody. V každém případě byla stejná ztráta 86 % účinné složky.

Příklad 17

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 40 ml vody a 20 g „Eradicanu 6,7E“. Kaše se převede na pastu se 40 ml vodného NaOH (2,67 g NaOH) a potom se přidá 5 g kyseliny borité. Po 10minutovém míchání se získá stejnoměrný gel. Gel se rozmělní na prášek, aby prošel sítím 8 ok a částice jsou dostatečně neadhezivní pro sušení bez přísavky dalšího škrobu. Výtěžek byl po sušení přes noc 65,0 g a obsahoval 1,45 % N, což odpovídá 19,6 % účinné složky a 75% zapouzdření. Po 3denním skladování byl výtěžek 63,9 g a obsahoval 1,32 % N, což odpovídá 17,8 % účinné složky a 67% zapouzdření; potom byla změna bezvýznamná.

Příklad 18

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši s 250 ml vody a 30 g „Eradicanu 6,7E“. Kaše se převede na pastu se 75 ml vodného NaOH (5 g NaOH) a pasta se převede na pryžovitý gel přidáním 5 g kyseliny borité. Gel se manuálně rozdělí na malé části a dehydra-

tuje se dvakrát 200 ml ethylalkoholu během 30 minut. Výsledný roztok alkohol-voda se dekantuje a zbylé částice se filtrují a rozmělní v míchačce na prášek, aby prošel sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 62,0 g s 94 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,44 cm. Produkt obsahoval 1,02 % N, což odpovídá 13,8 % účinné složky a 33% zapouzdření.

Příklad 19

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a převede se na pastu s 50 ml vodného NaOH (3,3 g NaOH). Přidá se 20 g přípravku „Sutan Plus 6,7E“ a potom 5 g kyseliny borité a pasta se míchá, dokud se nevytvoří pryžovitý gel. Přídavkem 6 g perleťového kukuřičného škrobu se získají neadhezivní částice, které se prosejí sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 74,9 g a obsahoval 1,38 % N, což odpovídá 21,6 % účinné složky a 95% zapouzdření.

Příklad 20

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a 20 g přípravku „Sutan Plus 6,7E“. Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného KOH (8,2 g KOH) a pasta se převede na pryžovitý gel s 5 g kyseliny borité. Gel se míchá s 18 g dalšího perleťového kukuřičného škrobu a získají se neadhezivní částice procházející sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 90,1 g 94 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 1,08 % N, což odpovídá 16,7 % účinné složky a 86% zapouzdření.

Příklad 21 — 23

Série sloučenin byla zapouzdřena následujícím způsobem:

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši se 70 ml vody a dostatečným množstvím chemického biologického prostředku, aby se získalo 10 g účinné složky. Kaše se převede na pastu s 50 ml vodného roztoku NaOH (3,3 g NaOH) a potom se přemění na pryžovitý gel mícháním s 5 g kyseliny borité. Gel se míchá na 6 g dalšího perleťového kukuřičného škrobu a získají se částice procházející sítím 8 ok. Tabulka I uvádí zapouzdření sloučeniny a procentuální regeneraci účinné složky použité pro zapouzdření.

Tabulka I

Příklad	Zapouzdřený prostředek	% zapouzdření
21	S-propyl-dipropylkarbamothioát	94
22	S-propyl-butylethylkarbamothioát	96
23	S-ethyl-cyklohexyl-karbamothioát	95
24	S-ethyl-hexahydro-1-H-azepin-1-karbothioát	84
25	S-(2,3,3-trichloro-2-propenyl-bis-1-methyl-ethyl)-karbamothioát	95
26	N-butyl-N-ethyl-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)benzenamin	100
27	N-ethyl-N-(2-methyl-2-propenyl)-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)benzenamin	100
28	N-[1,1-dimethylethyl(N'-ethyl-6-)methylthio]-1,3,5-triazin-2,4-diamin	98
29	2,4-dichlorfenoxyoctová kyselina, propylen-glykol-butyl-ester-ester	94
30	2,3,5,6-tetrachloro-1,3-benzendikarbonitril	100
31	O-ethyl-S-fenylethylfosfonodithioát	81
32	O,O-diethyl-O-6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl	96
33	1,2-dibromo-3-chloropropan	32

Příklad 34

45 g předem želatinovaného pšeničného škrobu se disperguje v mísiči „Waring“ se 120 ml vody, dokud se neutvoří hladká pasta. Pasta se ochladí na 25 °C a vmíchá se 10 g „Eradicanu 6,7E“ a potom 15,7 g tetraboritanu sodného (borax), až nastane gelovatění. Produkt se potáhne 18 g perleťového kukuřičného škrobu a proseje se sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 85,1 g s 91 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 0,66 % N, což odpovídá 8,9 % účinné složky a 84% zapouzdření.

Příklad 35

Opakuje se příklad 34 s rozdílem, že se použije 11,4 g metaboritanu sodného místo tetraboritanu sodného. Výtěžek byl po sušení přes noc 78,0 g s 83 % částic v rozmezí 10 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 0,78 % N, což odpovídá 10,5 % účinné složky a 90% zapouzdření.

Příklad 36

45 g neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu se rozmíchá na kaši s 325 ml

vody a 10 g „Eradicanu 6,7E“. Kaše se převede na pastu s 75 ml vodného NaOH (5,0 g NaOH) a pasta se přemění na pryžovitý gel přidáním 7,8 g kyseliny borité. Gel se smíchá ručně s 18 g perleťového kukuřičného škrobu, potom se rozláme na malé kousky a suší přes noc na vzduchu. Suché částice se rozmělní na prášek, aby se zmenšila velikost částic na 10 až 35 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl 84,7 g s 89 % částic v tomto rozmezí. Produkt obsahoval 0,66 % N, což odpovídá 8,9 % účinné složky a 88% zapouzdření.

Příklad 37

20 g předem želatinované kukuřičné mouky se míchá se 100 ml vody obsahující 4 ml roztoku hydroxidu amonného (29% amoniak), dokud se nevytvoří hustá pasta. Do pasty se vmíchá 20 g „Eradicanu 6,7E“, potom 30 g další předem želatinované kukuřičné mouky a potom se smíchá se dvěma desetigramovými díly předem želatinované kukuřičné mouky. Výtěžek byl po sušení přes noc 86,3 g s 78 % částic v rozmezí 12 až 35 ok na 2,45 cm. Produkt obsahoval 2,63 % S, což odpovídá 15,6 % účinné složky a 80% zapouzdření. Vodná suspenze produktu (5 g/40 ml) měla pH 8,2.

Příklad 38

20 g předem želatinovaného kukuřičného škrobu se smíchá se 100 ml vody obsahující 4 ml roztoku hydroxidu amonného (29% amoniaku), dokud se nevytvoří hustá pasta. Do pasty se vmíchá 20 g „Eradicanu 6,7E“, potom 30 g dalšího předem želatinovaného kukuřičného škrobu a potom 2 g kyseliny borité. Vytvoří se pryžovitý gel, který se smíchá se dvěma desetigramovými díly neželatinovaného perleťového kukuřičného škrobu a získají se částice procházející sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 85,1 g s 74 % částic v rozmezí 12 až 35 ok na 2,54 cm. Produkt obsahoval 2,67 % S, což odpovídá 15,8 % účinné složky a 80% zapouzdření. Vodná suspenze produktu (5 g/40 ml) měla pH 8,2.

Příklad 39

15 g předem želatinovaného kukuřičného škrobu se smíchá se 100 ml vody a rychle se míchá v mísiči „Waring“, až se vytvoří hladká pasta. Potom se vmíchá do pasty 20 g „Eradicanu 6,7E“ a 2 g kyseliny borité. Po dobrém promíchání se přidají 4 ml hydroxidu amonného, aby se vytvořil pryžovitý gel. Gel se potáhne 20 g perleťového kukuřičného škrobu, rozmělní se na prášek a proseje sítím 8 ok na 2,54 cm. Výtěžek byl po sušení přes noc 86,1 g. Produkt obsahoval 2,36 % S, což odpovídá 15,1 % účinné složky a 78% zapouzdření.

Příklad 40

„Sutan Plus 6,7E“ (85 % úč. sl. butylátu) obsahující prostředek na ochranu úrody (safener) R-25 788 (N,N-dialkyldichloracetamid) se zapouzdří jako v příkladu 19 a srovná se stejným materiálem zapouzdřeným metodou xanthidu (Shasha et al, USA patent č. 4 279 364) a vápenatého aduktu (Shasha, seriál č. 202, 396) při zapouzdření butylátu a zadržení ochranného prostředku

v produktu při každém postupu. Xanthidové zapouzdření: xanthátový škrob se připraví smícháním 45 g perleťového kukuřičného škrobu s 250 ml vody, gelováním směsi roztokem 5 g hydroxidu sodného v 75 ml vody, smícháním výsledné pasty a 5 ml sirouhlíku a hodinovým stáním pasty při teplotě místnosti. 20 g přípravku „Sutan Plus 6,7E“ se disperguje za použití mísiče „Waring“. Přidá se 6,25 g koncentrované kyseliny sírové a 6,25 g 30% peroxidu vodíku ve 100 ml ledové vody za vytvoření xanthidového škrobu a disperze se koaguluje. Produkt se odvodní za použití Büchnerovy nálevky, rozmělní se na prášek procházející sítím 10 ok na 2,54 cm a suší se přes noc na vzduchu. Zapouzdření metodou vápenatého aduktu: alkalický škrob se připraví gelováním směsi 45 g perleťového kukuřičného škrobu ve 250 ml vody roztokem 5 g hydroxidu sodného v 75 ml vody. Do pasty se disperguje za použití mísiče „Waring“ 20 g přípravku „Sutan Plus 6,7E“. Přidá se roztok 10 g chloridu vápenatého ve 20 ml vody a míchá se, dokud nenastane koagulace. Výsledná směs se zbaví vody filtrací, rozmělní se na prášek procházející 10 ok na 2,54 cm a suší se přes noc na vzduchu.

Produkty připravené výše uvedenými postupy se rozmělní na prášek v hmoždíři za přítomnosti acetonu k extrakci účinné složky, která se stanoví plyno-kapalinovou chromatografií. Poměr ochranného prostředku k butylátu se stanoví z relativní výšky vrcholu a srovná se s tímto poměrem při použití přípravku „Sutan Plus 6,7E“ (1 : 25,3). Výsledky jsou uvedeny v tabulce II, která ukazuje podstatně lepší zapouzdření a menší ztrátu ochranného prostředku v produktu podle vynálezu.

Ztráta ochranného prostředku v míře pozorované při postupu podle příkladu 19 může být následkem polymerace během postupu, zatímco další ztráty při metodě za použití xanthidu a vápenatého aduktu nejspíše nastávají při filtraci.

Tabulka II

Postup	% účinné složky	% zapouzdření butylátu	% zapouzdření ochranného prostředku
xanthid	20,9	77	76,6
vápenatý adukt	20,8	79	77,0
příklad 19	22,7	99	91,2

Příklad 41

Směs 500 g předem želatínované kukuřičné mouky v roztoku 950 ml vody, 50 g „Joy“ detergentu obsahujícího vodný roztok aniontových a neiontových saponátů a 40 g hydroxidu amonného [29 % amoniaku] se míchá 10 minut v dvojité planetové míchačce, až se vytvoří hladká pasta. V pastě se důkladně disperguje 200 přípravku „Eradi-

cane 6,7E“ a pasta se geluje rychlým mícháním s 20 g kyseliny borité. Gel se potáhne 200 g směsí předem želatínované kukuřičné mouky a neželatínovaného perleťového kukuřičného škrobu v poměru 1 : 1. Produkt se proseje sítem 8 ok na 2,54 cm a suší se přes noc na vzduchu. Výtěžek byl 920 g produktu obsahujícího 3,11 % S, což odpovídá 18,4 % účinné složky a 100% zapouzdření.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zapouzdření účinné látky chemického prostředku zvolené ze skupiny zahrnující

S-ethylpropylthiokarbamát,
1,2-dibrom-3-chlorpropan,
S-ethyl-di-isobutylthiokarbamát,
methylthiokarbamát sodný,
trifluralin,
2,3,5,6-tetrachlorteraftalovou kyselinu,
2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-methylkarbamát,
S-propylthiokarbamát,
S-propylbutylethylkarbamothioát,
S-ethylcyklohexylethylkarbamothioát,
S-ethylhexahydro-1-azepin-1-karbothioát,
S-(2,3,3-trichlor-2-propenyl)-bis(-methyl-ethyl)karbamothioát,
N-butyl-n-ethyl-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl)benzenamin,
N-ethyl-N-(2-methyl-2-propenyl)-2,6-dinitro-4-(trifluormethyl)benzenamin,
N-(1,1-dimethylethyl)N'-ethyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin,
propylenglykolbutyletherester kyseliny 2,4-dichlorfenoxycetové,
2,3,5,6-tetrachlor-1,3-benzendikarbonitril,
O-ethyl-S-fenylethylfosfonodithioát,
O,O-diethyl-O-6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinylfosforothioát,
S-ethyl-di-isobutylthiokarbamát a
N,N-diallyldichloracetamid,

vyznačující se tím, že se připraví její roztok nebo disperze ve vodné pastě polyhydroxypolymeru tvořícího gel zvoleného ze skupiny zahrnující škrob, škrob modifikovaný kyselinou, karboxymethylcelulózou, dextran, xylon a polyvinylalkohol, kde uvedená pasta má koncentraci pevných látek uvedeného polyhydroxypolymeru 10 až 40 % a hmotnostní poměr uvedeného polyhydroxypolymeru k účinné látce je v rozmezí 1 : 10 až 1 : 1, načež se do získaného roztoku nebo disperze vmíchá při pH v rozmezí 7,5 až 8,5 prášková kyselina boritá nebo její derivát za vytvoření spojitého nerozpustného gelu s obsahem nespojitě fáze zachycené účinné látky, načež se z gelu vytvoří volně tekoucí částice rozdrčením gelu a smícháním vzniklých částic s práškovitým materiálem výhodně na bázi škrobu a potom se získané obalené částice suší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako polyhydroxypolymer tvořící gel se použije škrob.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že škrob se před přípravou uvedeného roztoku nebo disperze předem želatínuje.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že pH uvedeného roztoku nebo disperze se upraví do uvedeného rozmezí přidávkou hydroxidu amonného.