

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

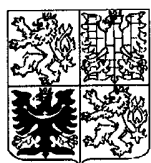
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1718-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28. 11. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.12.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/9524918**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(86) PCT číslo: **PCT/GB96/02947**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/20627**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 13/10

(71) Přihlášovatel:

ZENECA LIMITED, London, GB;

(72) Původce:

Bell Gordon Alastair, Maidstone, GB;

Landham Rowena Roshanthi, Nr.

Sittingbourne, GB;

(74) Zástupce:

**Traplová Jarmila JUDr., Přístavní 24, Praha
7, 17000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy pevného, mikroenka
psulovaného produktu a produkt získaný
tímto způsobem**

(57) Anotace:

Způsob zahrnuje /i/ přípravu vodného média, ze kterého vzniká film, obsahujícího polymer tvořící film, jako je polyvinylpyrrolidon a vodnou suspenzi mikroenkapsulované látky, /ii/ lití takto připraveného vodného média na substrát a /iii/ sušení litého média za vzniku polymeru tvořícího film, který obsahuje mikroenkapsulovanou látku. Polymeru tvořícím film je např. polyvinylpyrrolidon s molární hmotností v rozmezí 30 000 až 360 000 g/mol. Jeho koncentrace ve vodném médiu je 5 až 50 % hmotn. Produkt, získaný tímto způsobem.

CZ 1718-98 A3

03.08.98

ZPŮSOB PŘÍPRAVY PEVNÉHO, MIKROENKAPSULOVANÉHO PRODUKTU A PRODUKT ZÍSKANÝ TÍMTO ZPŮSOBEM

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká pevných prostředků a zejména pevných prostředků, které je možné dispergovat ve vodě obsahujících mikroenkapsulované látky a způsobu jejich přípravy.

Dosavadní stav techniky

Mikroenkapsulace je způsob, který se používá v různých odvětvích průmyslu, například v agrochemickém průmyslu. Technika mikroenkapsulace obecně zahrnuje vznik disperze nebo emulze kapaliny, která se relativně nemísí s vodou, ve vodném prostředí za vzniku olejovité fáze. Olejová fáze obsahuje látku, která má být enkapsulována, například kapalinu, agrochemikálii, která se nemísí s vodou, a dále jeden nebo více monomerů, které po iniciaci polymerizace například zahřátím vytvoří polymerní stěnu mikrokapsle obalující kapičky olejové fáze. Je známo mnoho způsobů mikroenkapsulačního procesu. Tedy například kapalně, s vodou nemísitelné pesticidy, které tvoří látku, která má být enkapsulována, mohou být pevné agrochemikálie o nízké teplotě tání, které se emulgují jako tavenina nebo kapalina, s vodou nemísitelná agrochemikálie může být roztok pevné agrochemikálie ve vhodném s vodou nemísitelném rozpouštědle. Zde používaný termín „mikroenkapsulovaná látka“ znamená jakoukoli látku umístěnou v polymerním obalu mikrokapsle. Jak je zmíněno výše, mikroenkapsulovaná látka je obvykle relativně nemísitelná s vodou a připraví se jako suspenze mikrokapslí ve vodné fázi.

Mikroenkapsulované látky mají mnoho výhod ve srovnání s jednoduchými emulzemi oleje ve vodě. V agrochemickém průmyslu se například mikroenkapsulované suspenze používají pro snížení toxicity a vystavení nebezpečí obsluhy ve srovnání

s jednoduchými koncentrovanými emulzemi. Mikroenkapsulované suspenze se také používají pro zlepšení kontroly uvolňování agrochemikálie, rychlost uvolňování se například určuje pomocí tloušťky stěny mikrokapsle a povahou látky, ze které je polymerní stěna.

Jak je uvedeno výše, mikroenkapsulované prostředky se připravují a používají ve formě vodných suspenzí. Například při agrochemickém použití se obvykle suspenze před použitím ředí. V agrochemickém průmyslu existuje rostoucí zájem o použití pevných prostředků spíše než kapalných prostředků, protože prostředky jsou výhodné z hlediska snížení ceny přepravy, snadnější manipulace a lepší přijatelnosti u zákazníka.

Při použití suchých pevných prostředků se také sníží kontaminace přepravních nádob, a tak se zjednoduší použití přepravních nádob. Zjistili jsme, že běžné způsoby pro převedení kapalných prostředků na pevné prostředky, například pomocí běžných granulačních technik, ve srovnání s mikroenkapsulačními technikami neuspějí, protože při těchto způsobech existuje sklon k prasknutí mikrokapsle a uvolnění mikroenkapsulovaného materiálu. Existuje tedy potřeba pevných prostředků mikroenkapsulovaných látek, ve kterých mikrokapsle zůstávají neporušené, a které umožňují regeneraci suspenze mikroenkapsulovaného materiálu, když se pevný prostředek rozpustí ve vodě.

Nyní jsme zjistili, že takové prostředky je možné připravit pomocí odlévání vodného média, které vytvoří film, a které obsahuje mikroenkapsulovaný materiál.

Lití polymerů tvořících film, například „lití pásů“ za vzniku polymerních plátů, se používá v mnoha odvětvích průmyslu a tato technika je odborníkům v této oblasti známá.

V WO 93/23999 je popsáno balení pro skladování a uvolnění nekompatibilních látek pro ochranu obilí, ve kterých jsou chemikálie „enkapsulované“ na filmu z polymeru rozpustného ve

vodě. Chemikálie pro ochranu obilí, které mohou být ve formě pevných vysoko tajících látek, kapalin, vosků a granulí nebo prášků, se pouze přidají k roztoku polymeru ve vodě a suší se za vzniku suspenze v polymerním filmu. Pevný film obsahující chemikálie pro ochranu obilí má některé výhody při manipulaci, a jakmile se rozpustí ve vodě, chemikálie pro ochranu obilí se regeneruje ve formě vodného roztoku, emulze nebo disperze a nemá žádné výhody mikroenkapsulovaného produktu. Dále polymerní filmy obsahující kapalnou chemikálii pro ochranu obilí mají špatné vlastnosti při manipulaci a nedostatečnou stabilitu a pomocí tohoto způsobu je možné začlenit relativně malé množství kapalného prostředku pro ochranu obilí.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález tedy poskytuje způsob přípravy pevných mikroenkapsulovaných produktů, který zahrnuje (i) přípravu vodného média tvořícího film obsahující polymer, ze kterého se vytvoří film a vodnou suspenzi mikroenkapsulovaného materiálu, (ii) lití takto připraveného vodného média na substrát a (iii) sušení litého média za vzniku litého polymeru tvořícího film, které obsahuje mikroenkapsulovaný materiál.

Litý polymer tvořící film obsahující mikroenkapsulovaný materiál se s výhodou odstraní ze substrátu po sušení, za vzniku suchého „litého pásu“, který obsahuje mikroenkapsulovaný materiál v litém, ve vodě rozpustném polymeru, který tvoří film.

V souladu s dalším aspektem tedy předkládaný vynález poskytuje pevný mikroenkapsulovaný produkt, například mikroenkapsulovaný agrochemický produkt, který obsahuje mikroenkapsulovaný materiál v litém, ve vodě rozpustném polymeru, který tvoří film.

Termín polymer „tvořící film“ zahrnuje jakýkoli polymer, který je schopný tvořit v přítomnosti vody film. Polymer tvořící film je obvykle ve vodě rozpustný, ale měl by také obsahovat vodné

médium tvořící film, ve kterém je přítomen polymer tvořící film ve formě disperze a zejména koloidní disperze nebo ve formě solu nebo ve formě roztoku obsahujícího dispergovaný materiál.

Vodné médium tvořící film obsahující vodnou suspenzi mikroenkapsulovaného materiálu a polymer tvořící film je možné připravit pomocí začlenění polymeru tvořícího film během samotného mikroenkapsulačního procesu nebo může být polymer tvořící film začleněn do připravené vodné suspenze mikroenkapsulovaného produktu. Přidání veškerého polymeru tvořícího film způsobí vznik relativně viskózního vodného média tvořícího film, čímž v průběhu samotné mikroenkapsulace pravděpodobně vznikne médium s nevhodně vysokou viskozitou, a tak dojde k problémům při enkapsulaci. Proto je výhodné polymer tvořící film začlenit do předem vytvořené vodné suspenze mikroenkapsulovaného produktu, ačkoli je samozřejmě možné začlenit část polymeru tvořícího film během enkapsulačního procesu a zbytek polymeru tvořícího film do takto vytvořeného enkapsulovaného produktu.

Způsob podle předkládaného vynálezu obecně nezávisí na povaze vodné suspenze mikroenkapsulované látky, která se použije jako výchozí látka a může být použito velké množství takových látek. Typickými polymery, které mohou být použity pro přípravu stěny mikrokapsle jsou polymočovinové a močovinoformaldehydové pryskyřice. Polymočoviny se připraví pomocí kondenzace jednoho nebo více polyisokyanátů nebo je možné je připravit reakcí mezi organickým polyisokyanátem a organickým aminem.

Močovinoformaldehydové pryskyřice se připraví pomocí kondenzace etherifikovaných aminopryskyřic. Mezi další známé typy polymerů tvořících stěny mikrokapslí patří polyamidy, polyestery, polyuretany a polyuhlovodíky.

Mikroenkapsulované látky mohou obsahovat běžné adjuvanty a přísady jako jsou povrchově aktivní látky.

Způsob podle předkládaného vynálezu je možno použít zejména pro přípravu pevných, mikroenkapsulovaných látek obsahujících pevně nebo kapalně agrochemikálie, jako jsou herbicidy, insekticidy, fungicidy, regulátory rostlinného růstu, nematocidy, nebo agrochemické adjuvanty. Rozsah předkládaného vynálezu není omezen pouze na agrochemické produkty a je možné jej použít pro jakýkoli vhodný enkapsulovaný produkt.

Vhodné polymery tvořící film zahrnují jak syntetické, tak přírodní polymery jako jsou polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol, částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát, modifikovaný polyvinylpyrrolidon, jako je kopolymer polyvinylpyrrolidon/vinylacetát, polyethylenoxidy, kopolymer anhydridu kyseliny maleinové a ethylenu, kopolymer methylvinyletheru a anhydridu kyseliny maleinové, celulóza rozpustná ve vodě, jako je karboxymethylcelulóza, polyamidy rozpustné ve vodě nebo polyester rozpustné ve vodě, kopolymery a homopolymery kyseliny akrylové, škroby, přírodní gumy, jako jsou algináty, dextriny a proteiny jako jsou želatiny a kaseiny. Mohou být také použity směsi těchto polymerů tvořících film.

Rychlost rozpouštění litého produktu ve vodě závisí na mnoha faktorech, zejména na povaze polymeru tvořícího film a na mikroenkapsulované látce. V některých aplikacích podle předkládaného vynálezu se požaduje, aby se litý produkt po přidání vody rychle rozpouštěl. Například, když litý produkt obsahuje agrochemikálii, která se bude rozpouštět v rozprašovacím tanku za vzniku suspendovaného mikroenkapsulovaného materiálu, požaduje se relativně rychlé rozpouštění. V alternativním provedení podle předkládaného vynálezu se může požadovat vznik litého produktu, který se nepřidává do vody, ale který uvolňuje mikroenkapsulovaný materiál pomalu v průběhu času, například pod vlivem vzdušné vlhkosti nebo pomocí pomalé difuze aktivní látky přes stěnu mikrokapsle, a tak přes pevný polymer rozpustný ve vodě. Příkladem takové aplikace je příprava litého pásu obsahujícího prostředek, který je nevhodný

pro zdraví člověka, a který se umístí v domácnosti a pomalu uvolňuje insekticid nebo jiný aktivní materiál.

Zjistili jsme, že polyvinylpyrrolidon je zvláště vhodným polymerem tvořícím film, ze kterého vzniká litý produkt, který se rozpouští a rychle disperguje ve vodě v závislosti na dalších složkách litého produktu. Komerčně dostupný polyvinylpyrrolidon tvořící film, který je ve vodě rozpustný nebo ve vodě dispergovatelný má molární hmotnost mezi 8 000 až více než 1 000 000 g/mol. Výhodný polyvinylpyrrolidon má molární hmotnost 30 000 až 360 000 g/mol a zejména 40 000 až 60 000 g/mol. Polyvinylpyrrolidony, které mají molární hmotnost nižší než 30 000 g/mol mají sklon tvořit lité pásy, které se rozpouští relativně rychle ve vodě, ale jsou relativně křehké. Polyvinylpyrrolidony, které mají molární hmotnost vyšší než 60 000 g/mol tvoří lité pásy, které jsou relativně silné, ale ve vodě se rozpouštějí jen velmi pomalu. Zjistili jsme, že dobré výsledky je možno získat za použití směsi polymerů tvořících film o různé molární hmotnosti. Například směs polyvinylpyrrolidonu o relativně vysoké molární hmotnosti, například polyvinylpyrrolidonu o molární hmotnosti 40 000 až 80 000 g/mol a polyvinylpyrrolidonu o relativně nízké molární hmotnosti, například polyvinylpyrrolidonu a molární hmotnosti 8 000 až 30 000, může spojit výbornou pevnost a relativně rychlou rozpustnost. Předpokládá se, že polyvinylpyrrolidon o relativně nízké molární hmotnosti může působit jako látka porušující strukturu, a tak podpořit rychlé rozložení struktury pásu při kontaktu s vodou, bez výrazného nebezpečí narušení pevnosti pásu v suchém stavu.

Polymery tvořící film, který vytváří lité produkty, které se rozpouští rychle ve vodě, mohou mít také sklon absorbovat vodu z atmosféry, a tak se povrch může stát lehce mazlavým na dotek. Je možné povrch chránit, například laminací, což bude popsáno dále. Alternativně může být kompromisu mezi výhodnou rychlostí rozpouštění a minimální lepkavostí dosaženo pomocí výběru molární hmotnosti polymeru nebo za použití směsi rychle

rozpustného polymeru jako je polyvinylpyrrolidon o molární hmotnosti 40 000 až 50 000 g/mol a pomaleji rozpustného polymeru jako je karboxymethylcelulosa. Obvykle nejsou zvláštní požadavky na litý produkt, například aby litý film vykazoval zvláštní sílu, ale pouze musí být dostatečně celistvý, aby jím bylo možno před rozpouštěním manipulovat. Pokud má být litý produkt podle předkládaného vynálezu jako je litý film použit jako nádoba, například jako pytel rozpustný ve vodě, je vhodné použít relativně silný polymer jako je polyvinylalkohol nebo částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát.

Pro přípravu vodného média pro vznik filmu, což je vodné médium, které má vhodnou reologii a zvláště vhodnou viskozitu pro lití na substrát, se použijí vhodné polymery tvořící film. Jestliže je v roztoku nevhodný polymer, vodné médium bude mít sklon k vytékání ze substrátu a ke vzniku příliš tenkého filmu. Jestliže je ve vodném médiu naopak přítomno příliš mnoho polymeru, nebude hladce téci a vzniklý film se nevyrovná a nebude jednotný. Optimální koncentrace polymeru pro vznik účinného vodného média tvořícího film se bude měnit v závislosti na povaze a čistotě použitého polymeru, ale může být určena pomocí jednoduchého rutinního pokusu. Typické koncentrace jsou uvedeny v příkladech. Například koncentrace polymeru tvořícího film ve vodném médiu, ze kterého se film tvoří je typicky 5 až 95 % hmotnostních, například 5 až 50 % hmotnostních.

Poměr polymeru tvořícího film k mikroenkapsulované látce ve vodném médiu tvořícím film a tedy podíl polymeru tvořícího film v suchém litém produktu, se může měnit v závislosti na specifické aplikaci. Aby se získal tvarovatelný a pružný suchý litý produkt, je třeba použít vhodný polymer tvořící film. Obecně, pokud například litým produktem je litý plát, poměr polymeru tvořícího film k mikroenkapsulovanému materiálu ve vodném médiu, ze kterého vzniká film je asi 5 až 99 % hmotnostních, například 10 až 50 % hmotnostních, čímž se získá podíl polymeru tvořícího film asi 0,1 až 95 % hmotnostních,

například 5 až 50 % hmotnostních v suchém litém plátu, v závislosti na hmotnosti všech ostatních složek, které mohou být ve vodném médiu, ze kterého vzniká film přítomny.

Koncentrace mikroenkapsulovaného materiálu v litém produktu se může podobně měnit s mnoha omezeními a typicky se pohybuje v rozmezí 0,1 až 95 % hmotnostních.

Typická vodná mikroenkapsulovaná suspenze obsahující 50 % vody a 50 % pevné látky obvykle obsahuje vhodný podíl vody, takže přidání vhodného polymeru tvořícího film za vzniku vodného média, které tvoří film, poskytne vhodný podíl polymeru tvořícího film v suchém litém produktu. Koncentrovanější mikroenkapsulovaná suspenze bude obecně vyžadovat méně polymeru tvořícího film vzhledem k mikroenkapsulovanému materiálu pro vznik vodného média, ze kterého vzniká film, čímž se získá nižší podíl polymeru tvořícího film v suchém litém produktu. Naopak zředěnější suspenze mikrokapslí budou obecně vyžadovat více polymeru tvořícího film vzhledem k mikroenkapsulovanému materiálu pro vznik vodného média, ze kterého vzniká film, čímž se dosáhne toho, že podíl polymeru tvořícího film v suchém litém produktu vzroste. Úpravy ředěných nebo koncentrovaných mikroenkapsulovaných suspenzí mohou být také prováděny přidáním plniv nebo použitím polymerů o vyšší molární hmotnosti nebo zesíťovaných polymerů, čímž se zajistí optimální reologické vlastnosti vodného média, ze kterého se připravuje film.

Polymery tvořící film mohou být přidány k vodné suspenzi mikrokapslí jako pevná látka nebo jako viskózní vodný koncentrát. Aby se dosáhlo jednotné, homogenní směsi, v obou případech se použije míchání. Aby nedošlo k porušení stěn mikrokapslí, míchání by nemělo být příliš intenzivní, ale bylo zjištěno, že pro většinu běžných mikroenkapsulovaných produktů může být bez problémů použit mixer s vysokými otáčkami. Jestliže se provzdušňování během považuje za nevýhodu, může se snížit síla míchání nebo se může použít prostředek proti tvorbě pěny nebo se vodné médium pro tvorbu filmu může před použitím

nechat odvzdušnit. Zjistili jsme, že provzdušnění vodného média pro přípravu filmu není nezbytně nevýhodou, a že provzdušnění vodného média pro vznik filmu prováděné postupně během procesu poskytuje částečně napěněný, suchý, litý produkt, která má zvýšenou rychlost rozpouštění.

Pokud je to nutné, přidávají se k vodnému médiu, ze kterého vzniká film, další složky. Například, pokud se požaduje, aby byl litý produkt litým pásem (film), přidává se změkčovaadlo, aby se zlepšila pružnost litého produktu. Vhodnými změkčovadly jsou glyceroly, glykoly obsahující 2 až 6 atomů uhlíku a polyglykoly, jako je polyethylenglykol, dialkylftaláty, jako je dioktylftalát, sorbitol a triethanolamin nebo jejich směsi. Kromě zvýšení pružnosti produktu může mít změkčovaadlo příznivý vliv na rychlost disperze suchého, litého produktu ve vodě. Podíl změkčovadla je s výhodou v rozmezí 0 až 80 % hmotnostních, například 5 až 30 % hmotnostních vzhledem k polymeru tvořícímu film.

K vodnému médiu, ze kterého vzniká film se mohou přidat povrchově aktivní látky, pomocí kterých se zvýší rychlost disperze suchého litého produktu ve vodě a také povrchové tenzní vlastnosti vodného média, ze kterého se tvoří film vzhledem k substrátu, na který se lije. Aby se zajistilo zvlhčení substrátu, mohou se přidat zvlhčovadla, například pokud se použije plastický substrát. Mohou se také přidat povrchově aktivní látky, které upravují povrchovou tenzi vlhkého litého filmu a zajišťují, že se při sušení filmu na ploše substrátu, na který se lije, sníží tloušťka filmu o minimální hodnotu. Pro tyto účely je možné použít široké spektrum povrchově aktivních látek a vhodné příklady budou odborníkům v této oblasti zřejmé. Pevné povrchově aktivní látky mohou být v litém produktu přítomny v relativně velkém množství a mohou být použity například pro zajištění vlastností adjuvantu v konečné aplikaci, například jako zvlhčovadla, v roztocích pro rozprašování pro agrochemické použití.

Činidla zabraňující tvorbě pěny se přidávají proto, aby se zabránilo přebytečnému provzdušnění během míchání vodného média pro vznik filmu, ale jak bylo uvedeno výše provzdušnění vodného média pro vznik filmu není nezbytně nevýhodou.

Pokud je to potřeba, může se přidat inertní plnivo, a tak se zajistí odpovídající plněný, suchý, litý produkt, který má vlastnosti běžné pro plněné plastické produkty. Vhodnými plnivy jsou organické a anorganické látky jako je oxid křemičitý, slída, celulosová vlákna, jako je bavlněné vlákno, křemelina nebo močovina. Použití inertního plniva obecně zajistí suchý, levný a snadno manipulovatelný pás. Pásky obsahující inertní plniva se obecně pomaleji rozpouštějí ve srovnání s odpovídajícími pásky bez plniva.

Aby se upravila viskozita vodného média, ze kterého vzniká film, přidávají se činidla pro úpravu viskozity, například aby se minimalizovalo usazování mikroenkapsulované látky ve vlhkém filmu, když se lije. Vhodnými činidly pro úpravu viskozity jsou algináty, škrob, želatina, přírodní guma, hydroxyethylcelulosa, methylcelulosa, oxid křemičitý a jíla.

Lití vodného média, ze kterého se připravuje film, na substrát se provádí pomocí běžných technik lití pásů. Při lití pásu se na substrátu tvoří film a tloušťka se upravuje na požadovanou hodnotu pomocí nástroje jako je lékařský skalpel, který definuje předem určený prostor mezi povrchem substrátu a čepelí lékařského skalpele. Substrátem je většinou rovný povrch, ale pokud se to vyžaduje, může také mít na povrchu vzor. Podobně může mít lékařský skalpel tvarovanou čepel, čímž se získá odpovídající vzor na povrchu filmu. V krajním případě může substrát obsahovat jednu nebo více prohlubní, do kterých se nalije vodné médium, ze kterého vzniká film, a tak se po sušení získají oddělené kuličky nebo tablety. Zvláštní výhodou těchto technik lití pásů je, že působící mechanické síly jsou relativně slabé, takže v průběhu přípravy chybí sklon k praskání mikrokapslí obsažených ve vodném médiu, ze kterého

vzniká film. Obecně mohou být techniky lití použity za předpokladu, že vzniklé mechanické síly jsou takové, že praskne relativně malé množství mikrokapslí.

V komerční praxi je běžné, že se médium pro vznik filmu (v tomto případě médium pro tvorbu filmu obsahující suspendovaný mikroenkapsulovaný materiál) dodává ze zásobníku a film vzniká kontinuálně, například za použití běžícího pásu jako substrátu nebo pomocí pohybování zásobníkem a připojeným skalpelem proti pevnému substrátu. V komerční praxi je také běžné použití kovových substrátů, ačkoli pokud je to nezbytné, mohou být použity plastické substráty.

Lité médium se suší za atmosférických podmínek, ale častěji za zvýšené teploty. Horní mez teploty sušení bude záviset na povaze a teplotní citlivosti mikroenkapsulovaného materiálu. Obecně většinou postačuje sušit lité médium při teplotě okolí až při 100 °C, například při 40 až 60 °C. Je zřejmé, že se při sušícím procesu nezbytně nemusí odstranit všechny stopy vody a v suchém litém produktu skutečně zůstane malé množství zbytkové vody, což je prospěšné pro poddajnost produktu. V suchém litém produktu se očekává přítomnost typického množství vody, které se pohybuje v rozmezí 0,1 až 20 % hmotnostních. Zahřívání může být provedeno například procházením litého média přes vyhřívaný prostor nebo pomocí zahřívání substrátu. Jakmile je lité médium suché, může se ze substrátu odstranit pro další použití.

Tloušťka litého produktu, například tloušťka pásu, se může měnit v širokých mezích podle požadované aplikace. Typická tloušťka litého pásu se pohybuje v rozmezí 0,04 až 5 mm v závislosti na pružnosti a dalších požadovaných vlastnostech. Suché pásy je možné stříhat nebo přizpůsobovat do různého tvaru a vzhledu, například do disků, šupin, odřezků, trubek a spirál. Pás může být stříhán aby se získala předem určená dávka aktivní složky, což zjednodušuje přípravu například zředěného agrochemického rozprašovacího roztoku. Pásy mohou být také plastické, zvlněné nebo vzorované, čímž se zvýší povrch a mohou také

obsahovat vytištěné informace, jako jsou bezpečnostní informace o produktu.

Pro určité aplikace se může požadovat chránění povrchu litého, suchého produktu. Například může být nutné chránit vrstvu mikrokapslí umístěných na povrchu suchého, litého produktu před poškozením. Alternativně se může požadovat použití rychle dispergujícího polymeru tvořícího film, který má určitou lepkavost, a který je vhodně chráněn pro některé aplikace nelepkavou úpravou. Povrch litého produktu může být vhodně chráněn pomocí laminace nebo společným litím s vrstvou polymeru rozpustného ve vodě, který neobsahuje mikroenkapsulovaný produkt, a který může být stejný nebo jiný než polymer tvořící film. Alternativně může být litý, suchý produkt umístěn do nádoby, která je rozpustná ve vodě, která může být připravena ze stejného nebo jiného polymeru rozpustného ve vodě.

Předkládaný vynález je ilustrován následujícími příklady, ve kterých, pokud není uvedeno jinak, jsou všechny procentuální hodnoty a části uvedeny jako hmotnostní.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tento příklad popisuje vznik litého pásu herbicidního acetochloru ve formě mikroenkapsulované suspenze.

Polyvinylpyrrolidon (1,5 g, molární hmotnost 44 000), glycerol (0,15 g), povrchově aktivní látka (0,05 g; SYNPERONIC NP15-nonylfenoethoxylát obsahující 15 molů ethylenoxidu na mol nonylfenolu) činidlo potlačující vznik pěny (MSA, dodává Dow Chemicals) se umístí se 10 g Acetochlor 40 CS (suspenze herbicidních kapslí pro obilí obsahující asi 36 % hmotnostních acetochloru enkapsulovaného do stěny z polymočoviny v asi 50 % hmotnostních vody). SYNPERONIC je obchodní známka Imperial Chemical Industries.

Směs se míchá za použití magnetického míchadla 15 až 30 minut dokud nevznikne homogenní viskózní suspenze. Reologie suspenze při podmínkách silného míchání je následující:

viskozita (mPas, D 300 s ⁻¹ , 25 °C)	512
hodnota výtěžku (Pa, Casson)	0,373

Viskózní médium, ze kterého se tvoří film, se nalije na polymerní film (polyethylentereftalát) jako substrát za použití lékařského skalpelu nastaveného na výšku čepele 1 mm. Litý pás se suší 15 až 20 minut při teplotě 50 °C a potom se stáhne ze substrátu jako souvislý pás.

Litý pás obsahuje 74,0 % hmotnostních mikroenkapsulovaného acetochloru (ze kterých je 72 % aktivní složky), 22,3 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonu, 2,2 % hmotnostních glycerolu, 0,7 % hmotnostních povrchově aktivní látky a 0,7 % hmotnostního činidla potlačujícího vznik pěny. Pás má tloušťku 0,42 mm a má vynikající pevnost a pružnost. Ve vodě se rychle disperguje za vzniku mikroenkapsulované suspenze, ve které je struktura mikrokapslí po mikroskopickém testování nezměněná. Čas dispergování se měřil při standardním testu a byl určen na 109 sekund.

Čas dispergování pásu se měří při standardním testu umístěním čtverečku z pásu o hmotnosti 150 ± 2 mg do děrovaného košíku, který se suspenduje pod povrchem 500 ml vody z kohoutku (20 °C $\pm$ 1 °C), která se nalije do 600 ml skleněné kádinky. Voda se míchá při 400 otáčkách za minutu za použití 5 cm míchadla. Zaznamená se čas úplného rozložení pásu.

Příklady 2 až 4

Opakuje se postup z příkladu 1 kromě toho, že obsah glycerolu v prostředku vzroste z 0,15 g na 0,25 g a polyvinylpyrrolidon jako polymer pro vznik filmu se nahradí 2,5 g karboxymethylcelulosy (příklad 2), 2,5 g AGRIMER VA6 (kopolymer vinylacetátu a vinylpyrrolidonu v molárním poměru 60/40). AGRIMER je

obchodní název ISP (Velká Británie) Co Ltd. (příklad 4) a 2,5 g AGRIMER AL 10 (kopolymer alkylovaného vinylpyrrolidonu s 10 % butylací-příklad 4). V případě karboxymethylcelulosy se přidá 5 g vody, a tak se získá médium pro vznik filmu se správnými vlastnostmi a v případě AGRIMER AL 10 se přidá 2,5 g vody.

Ve všech případech se získají pásy o vynikajících vlastnostech. Čas disperze se měřil pomocí standardního postupu a byl 140 sekund (příklad 2), 169 sekund (příklad 3) a 158 sekund (příklad 4). Pás založený na karboxymethylcelulose má výbornou nízkou povrchovou lepkavost.

Příklad 5

Opakoval se postup z příkladu 1 za použití acetochloru 40 CS (20 g), glycerolového změkčovadla (0,3 g), SYNPERONIC NP15 (0,1 g), a činidla potlačujícího vznik pěny (0,1 g), ke kterým se přidal polymer pro vznik filmu obsahující směs polyvinylpyrrolidonu (2 g) a karboxymethylcelulosy (1 g). Aby se získal film o správné reologii, přidaly se 2 g vody. Vzniklý film má výbornou pevnost a pružnost a relativně nízkou lepkavost.

Příklad 6

Opakoval se postup z příkladu 5 za použití polymeru pro vznik filmu, který obsahoval směs polyvinylpyrrolidonu (1,5 g) a karboxymethylcelulosy (1,5 g). Vzniklý film má výbornou pevnost a pružnost a relativně nízkou lepkavost.

Příklad 7

Opakoval se postup z příkladu 5 za použití polymeru pro vznik filmu, který obsahoval polyvinylpyrrolidon (3 g) a změkčovadlo obsahující polyethylenglykol o molární hmotnosti 200 g/mol (0,3 g). Vzniklý film má výbornou pevnost a pružnost.

Příklady 8 až 12

Opakoval se postup z příkladu 1 za použití acetochlor 40 CS, polyvinylpyrrolidonu (molární hmotnost 40 000), glycerolu jako změkčovadla, povrchově aktivní látky (SYNPERONIC NP 15) a činidla pro potlačení vzniku pěny. Tato činidla jsou uvedena v tabulce 1. Nepřidávala se žádná voda. Všechny připravené pásy měly vynikající pevnost a pružnost.

Tabulka 1

Hmotnosti složek jsou uvedeny v gramech

Příklad	Acetochlor 40 CS	Polyvinyl- pyrrolidon	Glycerol	Povrch. akt. č.	Antipě- nič
8	10	2	0,2	0,05	0,05
9	10	2,3	0,25	0,05	0,05
10	10	1,5	0,15	0	0
11	20	3	0,2	0,1	0,1

Příklad 12

Opakoval se postup popsaný v příkladu 1 za použití Acetochlor 40 CS (20 g), polyvinylpyrrolidonu (3 g), glycerolu (0,3 g), činidla potlačujícího vznik pěny MSA a prášek MORWET D425 (0,05 g) pevné povrchově aktivní činidlo obsahující sodnou sůl alkylované kyseliny naftalensulfonové). Vzniklý pás měl dobrou pevnost, pružnost a relativně nízkou lepivost. Pás se dispergoval 177 sekund, což se změřilo pomocí standardního postupu.

Příklad 13

Opakoval se postup popsaný v příkladu 1 za použití stejné hmotnosti polyvinylpyrrolidonu (molární hmotnost 44 000 g/mol), glycerolu, povrchově aktivní látky, činidla proti tvorbě pěny a acetochloru 40 CS, kromě toho, že se v průběhu míchání polymeru přidalo 0,75 g slídy jako plniva (Micro-Mica W 1, Norwegian Talc Ltd). Suspenze se nalila při výšce čepele 11,3 mm.

Výsledný pás byl 0,56 ml silný, pevný, pružný, měl nízkou lepkavost na povrchu a dispergoval se 244 sekund, což se změřilo pomocí standardního postupu.

Příklad 14

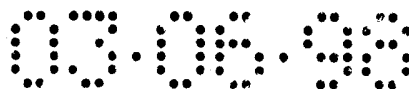
Mísící a disperzní vlastnosti pásu acetochloru připraveného podle příkladu 1 se testovaly za použití 100 litrového rozprašovače ALLMAN.

Tank se naplnil 50 litry vody (teplota 11 °C). Do tanku se přidalo 136 g pásu, zatímco voda cirkulovala při operačním tlaku $4 \cdot 10^5$ Pa. Tank se potom naplnil na 100 litrů a začalo rozprašování. Vzorky spreje se testovaly když množství vody v tanku bylo 100, 75, 50, 25 a 3 litry.

V průběhu rozprašování nedošlo k žádnému ucpání trysky, testované vzorky spreje měly stejnou barvu a po dokončení rozprašování nezůstaly na dně tanku žádné zbytky pásu.

Příklad 15

Polyvinylpyrrolidon (molární hmotnost 44 000 g/mol - 3 g), glycerol (0,3 g), SYNPERONIC NP15 (0,1 g) a činidlo potlačující tvorbu pěny MSA (0,1 g) se přidá k 20 g ICON 10 CS, což je suspenze kapslí insekticidu obsahující asi 10 % hmotnostních aktivní složky, lambda cylotharinu, enkapsulovaného ve stěně z polymočoviny v asi 70 % hmotnostních vody. ICON je obchodní značka Zeneca Limited. Směs se míchá za použití magnetického



míchadla 15 až 30 minut dokud se nestane homogenní, získá se viskózní suspenze.

Viskózní suspenze, ze které se připravuje film se nalije na polymerní film jako substrát za použití lékařského skalpelu nastaveného na výšku čepele 1 mm. Litý pás se suší 15 až 20 minut při 50 °C a potom se ze substrátu sloupne jako souvislý pás.

Litý pás obsahuje 62 % hmotnostních mikroenkapsulovaného ICON produktu (ze kterých je asi 32 % hmotnostních aktivní složky), 32 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonu, 3,3 % hmotnostní glycerolu, 11,1 % hmotnostního povrchově aktivní látky a 1,1 % hmotnostního činidla potlačujícího vznik pěny. Pás byl 0,34 mm silný a měl vynikající pevnost a pružnost. Když se dispergoval ve vodě za vzniku mikroenkapsulované suspenze, ukázalo se při testování pod mikroskopem, že je struktura mikrokapslí neporušená. Čas disperze byl 346 sekund, což se měřilo pomocí standardního postupu.

Příklad 16

Polyvinylpyrrolidon (molární hmotnost 44 000 g/mol-5 g), SYNPERONIC NP15 (0,1 g) a činidlo potlačující vznik pěny MSA (0,1 g) se přidá k 20 g ODRAM CS (suspenze kapslí herbicidu obsahující 48 % hmotnostních aktivní složky, molinátu, enkapsulovaného v stěnách z aminoplastu v asi 50 % vody). ODRAM je obchodní značka Zenaca Inc. Směs se míchala za použití magnetického míchadla 15 až 30 minut až se získala homogenní, viskózní suspenze.

Viskózní suspenze, ze které se připravuje film se nalije na polymerní film jako substrát za použití lékařského skalpelu nastaveného na výšku čepele 1 mm. Litý pás se suší 15 až 20 minut při 50 °C a potom se ze substrátu sloupne jako souvislý pás.

Litý pás obsahoval 74 % hmotnostních mikroenkapsulovaného produktu ODRAM (ze kterého asi 96 % hmotnostních je aktivní

složka), 22 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonu, 3,7 % hmotnostních glycerolu, 0,4 % hmotnostního povrchově aktivní látky a 0,4 % hmotnostního činidla potlačujícího vznik pěny. Pás byl 0,58 mm silný a měl vynikající pevnost a pružnost. Pás se nedisperguje když se ponoří do vody na 30 minut a je vhodný pro použití jako pás, který se nedisperguje pro pomalé uvolňování aktivní složky.

Příklad 17

Polyvinylpyrrolidon (molární hmotnost 44 000 g/mol-5 g), glycerol (0,5 g), SYNPERONIC NP15 (0,1 g) a činidlo potlačující vznik pěny MSA (0,1 g) se přidá k 20 g FUSILADE CS, suspenzi kapslí herbicidu obsahující 48 % aktivní složky, flufop-P-butyl, která je enkapsulovaná ve stěně z polymočoviny (15 % materiálu stěny) v asi 40 % hmotnostních vody. FUSILADE je obchodní značka Zenaca Limited.

Směs se míchala za použití magnetického míchadla 15 až 30 minut až se získala homogenní, viskózní suspenze.

Viskózní suspenze, ze které se připravuje film se nalije na polymerní film jako substrát za použití lékařského skalpelu nastaveného na výšku čepele 1 mm. Litý pás se suší 15 až 20 minut při 50 °C a potom se ze substrátu sloupne jako souvislý pás.

Litý pás obsahoval 62 % hmotnostních mikroenkapsulovaného produktu Fusilade (ze kterého asi 89 % hmotnostních je aktivní složka), 34 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonu, 3,4 % hmotnostních glycerolu, 0,7 % hmotnostního povrchově aktivní látky a 0,7 % hmotnostního činidla potlačujícího vznik pěny. Pás byl 0,76 mm silný a měl vynikající pevnost a pružnost. Když se dispergoval ve vodě za vzniku mikroenkapsulované suspenze, ukázalo se při testování pod mikroskopem, že je struktura mikrokapslí neporušená. Čas disperze byl 636 sekund, což se měřilo pomocí standardního postupu.

Příklad 18

Směs polyvinylpyrrolidonových polymerů o molární hmotnosti 8 000 g/mol (5,8 g) a 57 000 g/mol (2,8 g) se přidá k 38,5 g KARATE 25CS (suspenze mikrokapslí insekticidu obsahující 23 % hmotnostních lambda cyhalothrinu enkapsulovaného v obalu z polymočoviny v asi 50 % hmotnostních vody) a míchá se za použití mechanického míchadla dokud se všechn polymer nerozpustí. KARATE je obchodní značka Zeneca Limited. Přidá se Morwet EFW (aniontové naftalensulfátové zvlhčující činidlo od Witco, 0,2 g), sorbitol (2,5 g) a silikonové činidlo potlačující vznik pěny (0,15 g) a směs se míchá dalších 15 minut, a tak se dosáhne úplné disperze.

Viskózní suspenze, ze které se připravuje film, se nalije na polymerní film jako substrát za použití lékařského skalpelu nastaveného na výšku čepele 1,2 mm. Litý pás se suší 2 hodiny při 50 °C a potom se ze substrátu sloupne jako souvislý pás.

Suchý pás obsahuje 63 % hmotnostních mikroenkapsulovaného produktu KARATE (ze kterého asi 46 % hmotnostních je aktivní složka lambda cyhalothrin), 28 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonových polymerů, 0,6 % hmotnostního povrchově aktivní látky, 8 % hmotnostních sorbitolu a 0,4 % hmotnostního činidla potlačujícího vznik pěny. Pás byl 0,52 mm silný. Když se dispergoval ve vodě za vzniku mikroenkapsulované suspenze, ukázalo se při testování pod mikroskopem, že je struktura mikrokapslí neporušená. Čas disperze byl 420 sekund, což se měřilo pomocí standardního postupu.

Příklad 19

Směs polyvinylpyrrolidonových polymerů o molární hmotnosti 8 000 g/mol (5,8 g) a 57 000 g/mol (2,8 g) se přidá k 31,5 g KARATE 25 CS a směs se míchá za použití mechanického míchadla dokud se všechn polymer nerozpustí. Přidá se EFW (0,2 g) a 7,0 g plniva Mikrotalk (hydratovaný křemičitan hořečnatý, který má střední průměr částic přibližně 7 μ m) a směs se míchá dokud

se prášek úplně nedisperguje. Nakonec se přidá sorbitol (2,5 g) a silikonové činidlo potlačující vznik pěny (0,15 g) a směs se míchá dalších 15 minut dokud se vše nedisperguje.

Viskózní suspenze, ze které se připravuje film, se nalije na polymerní film jako substrát za použití lékařského nože nastaveného na výšku čepele 1,2 mm. Litý pás se suší 2 hodiny při 50 °C a potom se ze substrátu sloupne jako souvislý pás.

Suchý pás obsahuje 47 % hmotnostních mikroenkapsulovaného produktu KARATE (ze kterého asi 46 % hmotnostních je aktivní složka lambda cyhalothrin), 25 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonových polymerů, 0,6 % hmotnostního povrchově aktivní látky, 20 % hmotnostních plniva Mikrotalk, 7 % hmotnostních sorbitolu a 0,4 % hmotnostního činidla potlačujícího vznik pěny. Pás byl 0,53 mm silný. Když se dispergoval ve vodě za vzniku mikroenkapsulované suspenze, ukázalo se při testování pod mikroskopem, že je struktura mikrokapslí neporušená. Čas disperze byl 620 sekund, což se měřilo pomocí standardního postupu.

Příklad 20

Herbicidní účinnost litého pásu z příkladu 1 se porovnala s účinností prostředku, ze kterého byl litý pás připraven. Litý pás z příkladu 1 a odpovídající mikroenkapsulovaný prostředek se dispergoval ve vodě a připravily se tak zásobní roztoky, které se zředily a aplikovaly na plevely druhu *Eriochloa gracilis*, *Brachiaria platyphilla*, *Sorghum bicolor* (čirok dvojbarevný), *Setaria faberi*, *Panicum miliaceum* (proso seté), *Hydrochloa caroliniensis*, *Digitaria sanguinalis* (rosička krvavá) a *Amaranthus retroflexus* (laskavec ohnutý). Oba prostředky se aplikovaly v množství 10, 20, 40, 80 a 160 g/ha aktivní složky a nezjistil se žádný výrazný rozdíl mezi pásem litého prostředku podle předkládaného vynálezu a odpovídajícím kapalným mikroenkapsulovaným produktem.

Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález poskytuje způsob přípravy pevných mikroenkapsulovaných produktů, které se pomocí polymerní látky tvořící film upravují do formy litých pásů, které umožňují snadnou manipulaci a snižují nebezpečí kontaminace obsluhy při přepravě. Enkapsulovanými látkami, které se upravují do formy litých prostředků, jsou zejména agrochemikálie, ale i další vhodné enkapsulované látky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy pevného mikroenkapsulovaného prostředku v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje
 - (i) přípravu vodného média, ze kterého vzniká film, obsahujícího polymer tvořící film a vodnou suspenzi mikroenkapsulované látky,
 - (ii) lití takto připraveného vodného média na substrát a
 - (iii) sušení litého média za vzniku litého polymeru tvořícího film, který obsahuje mikroenkapsulovanou látku.
2. Způsob podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerem tvořícím film je polyvinylpyrrolidon, polyvinylakohol, částečně hydrolyzovaný polyvinylacetát, kopolymer polyvinylpyrrolidonu a vinylacetátu, polyethylenoxid, kopolymer ethylenu a anhydridu kyseliny maleinové, kopolymer methylvinyletheru a anhydridu kyseliny maleinové, celulóza rozpustná ve vodě, polyamid rozpustný ve vodě, polyester rozpustný ve vodě, kopolymer nebo homopolymer kyseliny akrylové, škrob, přírodní guma nebo protein nebo směsi dvou nebo více těchto látek.
3. Způsob podle nároku 2 v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerem tvořícím film je polyvinylpyrrolidon, který má molární hmotnost v rozmezí 30 000 až 360 000 g/mol.
4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerem tvořícím film je směs polyvinylpyrrolidonu o molární hmotnosti 40 000 až 80 000 g/mol a polyvinylpyrrolidonu o molární hmotnosti 8 000 až 30 000 g/mol.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerem tvořícím film je polyvinylpyrrolidon o molární hmotnosti 40 000 až 50 000 g/mol a karboxymethylcelulóza.

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že koncentrace polymeru tvořícího film ve vodném médiu, ze kterého vzniká film je 5 až 50 % hmotnostních.
7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že v médiu, ze kterého vzniká film, je přítomno změkčovadlo.
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že v médiu, ze kterého vzniká film, je přítomna povrchově aktivní látka, činidlo upravující viskozitu, činidlo potlačující vznik pěny nebo plnivo.
9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že se lité médium suší při teplotě 40 až 60 °C.
10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9 v y z n a č u - j í c í s e t í m , že povrch litého produktu se chrání pomocí laminace nebo společným litím s vrstvou ve vodě rozpustného polymeru, který neobsahuje žádný mikroenkapsulovaný produkt.
11. Pevný, mikroenkapsulovaný produkt v y z n a č u j í c í s e t í m , že se připraví pomocí způsobu podle kteréhokoli z nároků 1 až 10.
12. Pevný, mikroenkapsulovaný produkt v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje mikroenkapsulovanou látku v litém, ve vodě rozpustném polymeru tvořícím film.