

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 798

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)

B01J 13/16 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-3370**
(22) Přihlášeno: **10.06.2002**
(30) Právo přednosti: **11.06.2001 GB 2001 0114197**
(40) Zveřejněno: **12.05.2004**
(Věstník č. 5/2004)
(47) Uděleno: **18.09.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **29.10.2014**
(Věstník č. 44/2014)
(86) PCT číslo: **PCT/GB2002/002744**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/100525**

(56) Relevantní dokumenty:

WO 9724179 A; US 4977059 A; WO 0020520 A; EP 0671206 A; EP 0374796 A; EP 1401562 B1.

(73) Majitel patentu:

SYNGENTA LIMITED, Guildford, GB

(72) Původce:

Alexander Mark Heming, Bracknell, GB

Patrick Joseph Mulqueen, Bracknell, GB

Herbert Benson Scher, Bracknell, GB

Ian Malcolm Shirley, Bracknell, GB

(74) Zástupce:

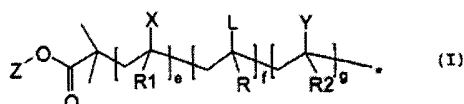
Ing. Jan Kubát, Přístavní 24, 170 00 Praha 7

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby emulze olej-ve-vodě a mikrokapslí

(57) Anotace:

Způsob výroby emulze olej-ve-vodě mající olejovou diskontinuální fázi a vodnou kontinuální fázi spočívá v tom, že tento způsob obsahuje zesíťující reakční krok mezi polymerním stabilizátorem vzorce I, který je náhodným roubovaným kopolymerem nebo blokovým kopolymerem, a který obsahuje množinu vinylových monomerů, a jednou nebo více látkami rozpuštěnými v kapalně diskontinuální olejové fázi, které reagují se zesíťující skupinou nesenou na zbytku L; s výhradou, že když je zesíťující skupinou nesenou na zbytku L kyselá reaktivní skupina, mají uvedená látka nebo látky jako odpovídající reaktivní skupinu isokyanát, aziridin nebo karbodiimid; způsob výroby mikrokapslí.



CZ 304798 B6

Způsob výroby emulze olej–ve–vodě a mikrokapslí

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby emulze olej–ve–vodě a způsobu výroby mikrokapslí v rámci použití reaktivních polymerních povrchově aktivních činidel při tvorbě emulzí a zejména při tvorbě emulzí použitelných pro přípravu produktů zapouzdřených v mikrokapslích.

10

Reaktivní polymerní povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu (jsou zde uváděny jako polymerní stabilizátory) mají obecně tři zbytky, kterými jsou hydrofilní zbytek, hydrofobní zbytek a zbytek, který vykazuje reaktivitu nebo schopnost zesíťování vzhledem k monomerní nebo předpolymerní látce nebo vzhledem ke zvolené složce v dispergované fázi emulze. Když se tyto povrchově aktivní činidla použijí s diskontinuální fází dispergovanou v převažující vodné kontinuální fázi, potom se hydrofobní zbytek intenzivně adsorbují na povrch diskontinuální fáze, zatímco hydrofilní zbytek se intenzivně sdružuje s vodnou fází, přičemž se diskontinuální fázi poskytuje koloidní stabilita. Zesíťující zbytky umožňují, že se povrchově aktivní činidlo stane reaktivní nebo se váže k monomerní, polymerní nebo jiné z výše uvedených složek, zatímco koloidně stabilizující zbytky povrchově aktivního činidla poskytují takto získané kombinaci (povrchově aktivní činidlo)/monomer nebo polymer povrchově aktivní vlastnosti. Emulze podle vynálezu mohou být použity k různým účelům, včetně jejich použití v rámci formulací agrochemicky účinných látek. Jak bude uvedeno níže, poskytují povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu rovněž obdobný kombinační povrchově aktivní charakter v případě, že jsou použity v rámci emulzí použitých pro přípravu produktů zapouzdřených v mikrokapslích.

25

Povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu jsou zvoleny z určitých statistických (nahodilých) roubovaných kopolymerů a určitých blokových kopolymerů. Je třeba uvést, že uvedené statistické roubované kopolymery a blokové kopolymery pro použití v rámci vynálezu jsou povrchově aktivními činidly samy o sobě a mohou být potom vázány k emulznímu rozhraní reakcí zesíťujícího zbytku.

30

35

Emulze jsou významné typy zemědělských formulací, například jako emulze typu olej–ve–vodě (EW) nebo jako složky suspo–emulzí (SE), které obsahují EW a suspenzní koncentrát (SC). Emulze mohou být nestabilní z různých důvodů a mohou vykazovat shlukování (koalescenci) nebo mohou flokulovat (tvorba vloček) nebo mohou sedimentovat. Tyto jevy jsou nežádoucí a mohou komplikovat nebo dokonce znemožňovat použití formulace. Proto bylo vyvinuto značné úsilí směřované k pochopení jevů vedoucích ke stabilitě emulzí uplatněním mechanismů, jakými jsou například přizpůsobení hustoty, vytvoření úzké distribuce velikostí částic k omezení Ostwaldova zrání a použití optimálních povrchově aktivních činidel a koloidních stabilizátorů. Ostwaldovo zrání může být podpořeno povrchově aktivními činidly, která mohou přenášet olej od kapičky ke kapičce skrze kontinuální fázi, například v micelách. Ostwaldovo zrání může být předběžně eliminováno nebo inhibováno povrchově aktivními činidly, která tvoří takové nosiče nebo která jsou fixována k emulznímu rozhraní.

40

45

Konvenční emulzní povrchově aktivní činidla, která jsou fyzikálně adsorbována na rozhraní mezi diskontinuální a kontinuální fází mohou být vytěsněna mechanismem konkurenční desorpce jinými povrchově aktivními činidly, která mohou být přidána k formulaci, nebo za podmínek, kdy je emulze vystavena zatížení, například teplotními cykly nebo koncentrací elektrolytu.

50

Přihlašovatelem bylo zjištěno, že stabilita emulze může být zlepšena v případě, kdy se povrchově aktivní činidla fixují k emulznímu rozhraní podle vynálezu. V případě, že v kontinuální fázi není dostupné žádné volné povrchově aktivní činidlo, nedochází rovněž k pění.

Dosavadní stav techniky

5 Zapouzdření do mikrokapslí představuje velmi dobře známou techniku používanou pro přípravu pevných částic, které v sobě mají uzavřeno jádro tvořené kapalinou a/nebo pevnými látkami odvozené z dispergované kapalně emulzní fáze. Takto mohou být látky kapalného jádra samotné kapalinou nebo kapalinou obsahující pevné látky, které jsou rozpuštěné nebo suspendované v těchto kapalinách. V závislosti na konfiguraci mikrokapsle, mohou být v mikrokapsli uzavřené látky uvolňovány buď pozvolným regulovaným způsobem, nebo rychle. K dosažení těchto požadovaných výsledků existují četné o sobě velmi dobře známé techniky, založené na volbě vhodné formy obsahu mikrokapsle a na volbě charakteru polymerních stěn mikrokapsle. V zemědělské oblasti se takové mikrokapsle používají v rámci pesticidů, jakými jsou například herbicidy, insekticidy, fungicidy a baktericidy, regulátorů růstu rostlin a hnojiv. Nezemědělské aplikace tohoto typu zahrnují zapouzdřená barviva, tiskařské barvy, farmaceutika, aromatizační prostředky a vonné látky, ve kterých je zapouzdřené prostředí přítomné v kapalném jádru.

20 Materiály používanými pro vytvoření stěn mikrokapslí jsou obvykle pryskyřičné meziprodukty nebo monomery. V rámci dosavadního stavu techniky byly vyvinuty a popsány různé způsoby pro získání mikro-zapouzdřujících materiálů. Tyto procesy mohou být rozděleny do tří obecných kategorií, zahrnujících fyzikální metody, metody na bázi separace fází a metody na bázi reakcí na rozhraní fází. Metody fázové separace a reakcí na rozhraní fází se týkají tvorby emulze a mají proto obzvláštní vztah ke způsobu podle vynálezu.

25 Při jednom způsobu z kategorie metod fázové separace se mikrokapsle vytvoří emulgováním nebo dispergováním jádrového materiálu v nemísitelné kontinuální fázi, ve které je rozpuštěn materiál stěny mikrokapsle, a následným indukováním fyzikálního vyloučení uvedeného materiálu z kontinuální fáze, například koacervací, a uložením tohoto vyloučeného materiálu stěn kolem jádrových částic. V rámci kategorie reakcí na rozhraní fází se jádrový materiál emulguje nebo disperguje v nemísitelné kontinuální fázi, načež se iniciuje mezifázová polymerační reakce na povrchu jádrových částic za vzniku mikrokapslí.

35 Bylo prokázáno, že metody využívající mezifázovou polymerační reakci jsou nejvhodnějšími procesy pro použití v zemědělském průmyslu v rámci mikrozapouzdření pesticidů. Existují různé typy mezifázových reakčních technik. V rámci jednoho typu mezifázového kondenzačního polymeračního mikrozapouzdřovacího procesu se monomery olejové a vodné fáze sloučí na rozhraní olej/voda, kde reagují mechanismem kondenzace za tvorby stěny mikrokapsle. V rámci jiného typu polymerační reakce, kterou je mezifázová kondenzační polymerační reakce in situ jsou všechny monomery nebo předpolymery tvořící stěnu obsaženy v olejové fázi. Olej se potom disperguje v kontinuální vodné fázi obsahující vodu a povrchově aktivní činidlo. Organická fáze se disperguje ve formě diskrétních částic ve vodné fázi prostřednictvím emulgace, přičemž se vytvoří mezifázové rozhraní mezi diskrétními kapičkami organické fáze a obklopujícím roztokem kontinuální vodné fáze. Kondenzace in situ stěnotvorných materiálů a vytvrzení polymerů na rozhraní organické a vodné fáze mohou být iniciovány zahřátím emulze na teplotu mezi asi 20 až asi 100 °C, případně nastavením hodnoty pH. Zahřívání probíhá po dobu dostatečnou k umožnění 45 v podstatě úplné kondenzace in situ stěnotvorných monomerů nebo předpolymerů s cílem převést organické kapičky na kapsle tvořené pevnými permeabilními polymerními plášti obklopujícími organické jádrové organické materiály.

50 Jeden typ mikrokapsle připravené kondenzací in situ a známé v rámci dosavadního stavu techniky je popsán v patentových dokumentech US 4 956 129 a US 5 332 584. Tyto mikrokapsle, obvykle označované jako „aminoplastové“ mikrokapsle se připraví autokondenzací etherifikovaných močovino-formaldehdydových pryskyřic nebo předpolymerů, ve kterých bylo asi 50 až asi 98 % methylolových skupin etherifikováno alkoholem obsahujícím 4 až 10 uhlíkových atomů (výhodně n-butanolem). Předpolymer se přidá nebo uzavře inkluzí v organické fázi emulze 55 olej/voda. Autokondenzace předpolymeru probíhá působením tepla nebo při nízké hodnotě pH.

Za účelem vytvoření mikrokapslí se teplota emulze zvýší na hodnotu asi 20 až asi 90 °C, výhodně na teplotu asi 40 až asi 90 °C, nejvýhodněji na teplotu asi 40 až asi 60 °C. V závislosti na systému může být hodnota pH nastavena na příslušnou hodnotu. V rámci vynálezu je vhodná hodnota pH asi 2.

Další typ mikrokapsle připravené kondenzací in situ a popsány v patentovém dokumentu US 4 285 720 představuje polymočovinová mikrokapsle, která zahrnuje použití alespoň jednoho polyisokyanátu, jakým je zejména polymethylenpolyfenylenisokyanát (PMPPI) a/nebo tolylen-diisokyanát (TDI), ve funkci stěnotvorného materiálu. Při způsobu popsáném v uvedeném patentovém dokumentu se reakce tvorby stěny iniciuje zahřátím emulze na zvýšenou teplotu, přičemž se isokyanátové skupiny hydrolyzují na mezifázovém rozhraní olej/voda za vzniku aminů, které potom reagují s nehydrolyzovanými isokyanátovými skupinami za vzniku polymočovinové stěny mikrokapsle.

Při jiném typu výše uvedeného mezifázového polymeračního procesu jsou stěnotvorné materiály jak v organické, tak i ve vodné fázi emulze. Takový proces je například popsán v patentovém dokumentu US 4 280 833 a při tomto procesu je isokyanát, jako například PMPPI, obsažen v organické fázi, zatímco reaktivní amin, jakým je například hexamethyldiamin, je obsažen ve vodné fázi. Oba stěnotvorné materiály reagují na rozhraní mezi oběma fázemi za vzniku polymočovinového pláště mikrokapsle, který v sobě uzavírá materiály určené k zapouzdření, které jsou zase obsaženy v organické fázi emulze.

Při většině těchto typů mikrozapouzdřovacích procesů jsou používána vnější povrchově aktivní činidla nebo/a jiná povrchově aktivní činidla, jakými jsou emulgátory nebo koloidní stabilizátory. Tyto materiály se ve skutečnosti používají jak při způsobech přípravy mikrokapslí, tak i při přípravě formulací produkovaných za použití těchto mikrokapslí. Emulgátor slouží ke zmenšení povrchového napětí mezi olejovou a vodnou fází, zatímco koloidní stabilizátor slouží k zajištění toho, že částice jsou vzájemně oddělené.

Při emulgačním procesu je velikost částic ve značné míře regulována mírou aplikovaného střižového napětí, jakož i typem a množstvím použitého emulgátoru. V případě, že je zde významná konkurence mezi emulgátorem a koloidním stabilizátorem pokud jde o jejich adsorpci na olejové kapičky, potom může dojít k vytěsnění koloidního stabilizátoru, což vede ke shlukování kapiček. Po vytvoření kapslí musí obecně tentýž koloidní stabilizátor stabilizovat pevnou částici, která má vlastnosti odlišné od vlastností výchozí olejové kapičky. Jestliže je koloidní stabilizátor vytěsněn z povrchu kapsle, potom může dojít k nevratné aglomeraci kapslí.

Některé ochranné koloidy jsou uvedeny například v patentových dokumentech US 4 448 929 a US 4 456 569 a také ve výše uvedených patentových dokumentech popisujících mikrozapouzdřovací procesy.

Stejně tak jsou povrchově aktivní činidla potřebná ve formulacích zhotovených z uvedených mikrokapslí. Takto jsou například produkty typických mikrozapouzdřovacích procesu suspenze mikrokapslí ve vodné fázi (tento produkt je obecně označován jako „kapslová suspenze“). V některých případech se taková kapslová suspenze opatří obalem a prodává jako taková. Nicméně při takovéto praxi to představuje skladování a dopravu velkých množství vody nebo jiných kapalin. Proto se v rámci jiné techniky produkuje vysušený mikrokapslový produkt (získaný například sušením rozprašováním nebo filmovým sušením kapslové suspenze) a tento vysušený produkt se prodává buď ve formě prášku, nebo v jiné pevné formě, jakou jsou například tablety nebo vytlačované granule. Ve všech těchto případech je vysušený produkt určen ke smíšení s vodou za vzniku postřikové suspenze mikrokapslí. Aby se dosáhlo získání postřikové suspenze (ať již připravené z prášku, granulátu nebo jiné formy mikrokapslí), která je poměrně jednoduchá tak, aby byl postřikován v podstatě jednotně účinný produkt, je nezbytné, aby uvedené mikrokapsle byly dobře dispergovatelné ve vodě. K dosažení tohoto cíle je mnohdy nezbytné zabudo-

vat do prodáváného produktu povrchově aktivní činidla nebo přidat povrchově aktivní činidla do aplikačního postřikového tanku nebo jiného postřikového zařízení.

Při všech výše uvedených použitích povrchově aktivních činidel dochází k určitým problémům. Jedním takovým problémem je, že může dojít k odloučení povrchově aktivního činidla od částic, se kterými má být v interakci. K tomu může dojít při tvorbě emulze nebo při produkování nebo formulování mikrokapslí. V takovém případě dochází k poklesu nebo ztrátě účinnosti povrchově aktivních činidel vzhledem k tomu, že není dosaženo jednotnosti velikosti částic nebo dispergovatelnosti částic.

Vlastnosti těchto povrchově aktivních činidel jsou určeny složením a množstvím jejich hydrofobních a hydrofilních složek. V případě, že formulace obsahuje diskontinuální olejovou fázi dispergovanou ve vodné kontinuální fázi, potom se hydrofobní složky povrchově aktivních činidel musí silně adsorbovat na povrch diskontinuální fáze, zatímco hydrofilní složky povrchově aktivních činidel musí poskytovat koloidní stabilitu, čímž se zabrání tomu, aby diskontinuální fáze aglomerovala.

Složení a způsoby přípravy polymerních povrchově aktivních činidel jsou četné a různé. Přehled takových materiálů je například uveden v: Piirma: Polymeric Surfactants, Surfactant Science Series 42 (Marcel Dekker, New York, 1992). Dvěma hlavními skupinami polymerních povrchově aktivních činidel jsou polymerní povrchově aktivní činidla připravená jako hydrofilně–hydrofobní bloky a polymerní povrchově aktivní činidla připravená jako hřebeny tvořené hydrofilními rameny vázanými k základnímu hydrofobnímu řetězci a naopak. Takové hydrofobně–hydrofilní polymery byly pojmenovány jako „amfipatické“ nebo „amfifilní“ polymery. Adsorpce diskontinuální fáze dosahuje maximální míry v případě, kdy povrchově aktivní činidla mají malou nebo žádnou tendenci ke tvorbě micel v kontinuální fázi.

Obecně mohou být polymerní povrchově aktivní činidla připravena modifikováním předběžně připravených polymerů nebo polymerací v jediném stupni nebo postupně. Tak například blokové kopolymery mohou být připraveny (i) regulovanou postupnou polymerací primárně hydrofobních a sekundárně hydrofilních monomerů anebo obrácením tohoto procesu, nebo (ii) kopulací s předběžně vytvořenými hydrofobními a hydrofilními materiály majícími vhodnou molekulovou hmotnost. Roubované kopolymery mohou být připraveny (i) roubovanou kopolymerací hydrofilních monomerů nebo makrometru na hydrofobní základní řetězec anebo obrácením tohoto procesu, nebo (ii) chemickou konverzí vhodných monomerů, které byly kopolymerovány s hydrofobními nebo hydrofilními monomery základního řetězce. Polymery, které mají vlastnosti podobné vlastnostem roubovaných kopolymerů, mohou být připraveny statistickou kopolymerací hydrofilních a hydrofobních monomerů nebo hydrofilních makromerů a hydrofobních makromerů.

Výhodný preparativní způsob pro libovolnou danou kompozici bude záviset na charakteru a vlastnostech výchozích materiálů. Tak například reaktivními poměry mezi určitými monomery mohou omezit množství hydrofilního monomeru, které může být radikálově kopolymerováno s hydrofobními monomery.

Ačkoliv jsou nereaktivní povrchově aktivní činidla/emulgátory a koloidní stabilizátory používány ve velmi široké míře, mají formulace připravené za použití těchto materiálů někdy určité nevýhody. Tak například tyto „konvenční“ materiály se jednoduše adsorbují na rozmezí diskontinuální fáze fyzikálními adhezními silami, v důsledku čehož mohou být tyto materiály za určitých okolností desorbovány, což má za následek koloidní nestabilitu. Povrchově aktivní činidla, která mohou tvořit micely, mohou podporovat transport materiálu z koloidní do kontinuální fáze. To může být nežádoucí v případě, kdy je transportovaný materiál schopen změnit svůj fyzikální stav, například krystalizací, v kontinuální fázi. Příprava určitých formulací, jako například mikrokapslí připravených metodami mezifázové polymerace, může vyžadovat použití vysokých obsahů povrchově aktivního činidla, což může nepříznivě ovlivnit jak způsob přípravy, tak i vlastnosti

kapslí samotných. Kromě toho může být ve vodné fázi smyto velké množství „volného“ povrchově aktivního činidla, což vede ke znečištění životního prostředí.

5 Výše uvedené nedostatky mohou být do značné míry odstraněny v případě, kdy jsou povrchově aktivní činidla chemicky nebo ireversibilně vázány k povrchu diskontinuální fáze.

10 Příklad takového přístupu je popsán v patentovém dokumentu US 5 925 464. Jak je popsáno v tomto dokumentu, použije se polyvinylalkohol (PVA) v průběhu mikrozapouzdřovacího procesu, výhodně mezi polyisokyanátem a polyaminem, a reaguje s isokyanátem k zabudování polyurethanových skupin do stěn mikrokapsle. To umožňuje, že povrchově aktivní vlastnosti PVA jsou fixovány k mikrokapslím, a že se, jak se tvrdí v uvedeném patentovém dokumentu, „produkuje jednotná vrstva ve vodě rozpustného polymeru okolo každé kapsle“, která by po vysušení měla vytvořit film.

15 Mezinárodní přihláška PCT WO 98/03 065 popisuje podobnou koncepci za použití povrchově aktivního činidla, které je zde uváděno jako „nemicelující povrchově aktivní činidlo“ (avšak jediným uvedeným povrchově aktivním činidlem je polyvinylalkohol).

20 Bylo by výhodné poskytnout povrchově aktivní činidla, která by mohla být vázána na povrch takových mikrokapslí nebo alternativně vázána na emulzní kapičky tak, aby byl povrchově aktivní účinek udržován relativně jednotný v celém výsledném produktu nebo, aby byl relativně jednotný během procesu přípravy uvedeného produktu, například během procesu pro přípravu mikrokapslí.

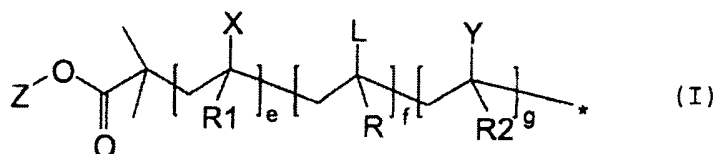
25 V patentovém dokumentu US 6 262 152 je popsána disperze částic, jakými jsou pigmentové částice, v kapalném nosiči, ve kterém je pevná částice nerozpustná, přičemž částice jsou zachyceny v polymerní matici vytvořené zesítním zbytků dispergačního polymeru, majícího alespoň jeden segment rozpustný v kapalném nosiči, a alespoň jeden segment nerozpustný v kapalném nosiči, přičemž uvedený nerozpustný segment má zesíťovatelné zbytky. Struktura matrice nebo
30 zesítněná polymerní matrice, která obklopuje každou částici, je tvořena velmi stabilními zesíťujícími vazbami, které účinně brání tomu, aby částice opustila „jádro“ vytvořené z polymeru. Příkladová část uvedeného dokumentu ukazují, že k poskytnutí této polymerní matrice, která obklopuje a zachycuje částici, je zapotřebí relativně vysokého podílu polymeru.

35

Podstata vynálezu

40 Předmětem vynálezu je způsob výroby emulze olej–ve–vodě mající olejovou diskontinuální fázi a vodnou kontinuální fázi, jehož podstata spočívá v tom, že tento způsob obsahuje zesíťující reakční krok mezi

45 (i) polymerním stabilizátorem vzorce I, který je náhodným roubovaným kopolymerem nebo blokovým kopolymerem a který obsahuje množinu vinylových monomerů, které nesestávají výlučně z vinylových esterů nebo z jejich hydrolyzovaných produktů, a který je rozpustný nebo dispergovatelný v kontinuální fázi



50 kde Z znamená methoxy–polyethylenglykolovou skupinu; R1, R a R2 znamenají nezávisle H nebo methyl; X znamená hydrofilní zbytek; L znamená zbytek obsahující zesíťující skupinu schopnou podstoupit zesíťující nukleofilní nebo kondenzační reakci na rozhraní dispergované

a kontinální fáze uvedené emulze, přičemž uvedená zesítující skupina je zvolena z $-\text{OH}$; $-\text{NHA}$, kde A znamená vodík nebo C_1-C_4 alkyl; a $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; Y znamená hydrofobní zbytek; hodnota e je od 0,005 do 0,33; hodnota f je od 0,05 do 0,4; a hodnota g je od 0,1 do 0,9; a

5

(ii) jednou nebo více látkami rozpuštěnými v kapalně diskontinuální olejové fázi, které reagují se zesítující skupinou nesenou na zbytku L; s výhradou, že když je zesítující skupinou nesenou na zbytku L kyselá reaktivní skupina, má látka (ii) jako její odpovídající reaktivní skupinu isokyanát, aziridin nebo karbodiimid.

10

Výhodně v polymerním stabilizátoru vzorce I:

(i) R1 znamená vodík nebo methyl a X nese hydrofilní zbytek zvolený ze souboru zahrnujícího $-\text{SO}_3^-$; polyethylenglykol případně koncově uzavřený C_1-C_4 -alkylem; $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; karboxybetain, sulfobetain; kvartérní amoniovou sůl $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$, kde R^3 znamená H nebo C_1-C_4 alkyl; a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, nebo R1 znamená vodík a X znamená fenyl substituovaný hydrofilním zbytkem zvoleným ze souboru zahrnujícího $-\text{SO}_3^-$; polyethylenglykol případně koncově ukončený C_1-CH -alkylem; $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; karboxybetain, sulfobetain; kvartérní amoniovou sůl $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$, kde R^3 znamená H nebo C_1-C_4 alkyl; a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

20

(ii) R znamená vodík nebo methyl a L nese zesítující skupinu zvolenou z $-\text{OH}$; $-\text{NHA}$, kde A znamená vodík nebo C_1-C_4 alkyl; a $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; nebo R znamená vodík a X znamená fenyl substituovaný zesítující skupinou zvolenou z $-\text{OH}$; $-\text{NHA}$, kde A znamená vodík nebo C_1-C_4 alkyl; a $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; a

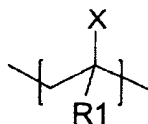
25

(iii) R2 znamená vodík nebo methyl; a Y nese hydrofobní zbytek zvolený ze souboru zahrnujícího $-\text{CO}-\text{O}-(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$, kde n znamená 3 až 20; $-\text{CO}-\text{O}$ -propylenglykol; $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}$, kde A znamená C_1-C_{12} alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, alkylycykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu; a $-\text{CONHB}$, kde B znamená C_5-C_{12} alkylovou skupinu; nebo R2 znamená vodík a X znamená fenyl substituovaný hydrofobním zbytkem zvoleným $-\text{CO}-\text{O}-(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$, kde n znamená 3 až 20; $-\text{CO}-\text{O}$ -propylenglykol; $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}$, kde A znamená C_1-C_{12} alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, alkylycykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu; a $-\text{CONHB}$, kde B znamená C_5-C_{12} alkylovou skupinu.

35

Výhodně v polymerním stabilizátoru vzorce I:

(i) skupina

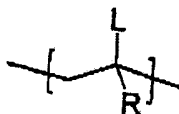


40

je odvozena od jednoho nebo více monomerů zvolených ze souboru zahrnujícího kyselinu 2-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)ammonium)ethanovou, 2-(trimethylammonium)ethylmethakrylátovou sůl, kyselinu 3-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)ammonium)propylsulfonovou, sodnou sůl kyseliny methakrylové, mono-2-(methakryloxy)ethylsukcinát, monomethoxypoly(ethylenglykol)monomethakrylát, kyselinu styren-4-sulfonovou, 4-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, 2-N-morfolinoethyl-2-methakryloxyethylfosfonát-methacrylate a kyselinu 2-akrylamido-2-methylpropanosulfonovou;

45

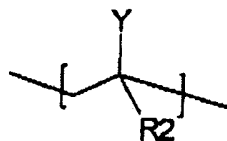
(ii) skupina



5

je odvozena od jednoho nebo více monomerů zvolených ze souboru zahrnujícího 2-aminoethylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, sodnou sůl kyseliny methakrylové, mono-2-(methakryloyloxy)ethylsukcinát, poly(propylenglykol)monomethylakrylát, 2-methoxy-4-vinylfenol, 4-vinylbenzylalkohol, 4-vinylfenol, 2,6-dihydroxymethyl-4-methoxystyren, 3,5-dimethoxy-4-hydroxystyren, 2-hydroxy-3-methakryloxypropyltrimethylammoniumchlorid, 3-chlor-2-hydroxypropylmethakrylát, 3-hydroxypropylmethakrylát, 2-hydroxy-3-fenoxypropylmethakrylát, diethylenglykolmono-methakrylát, 2,3-dihydroxypropylmethakrylát, 2-methakryloxyethylglukosid, sorbitolmethakrylát, kaprolakton-2-methakryloxyethylester, 4-hydroxybutylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, 4-aminostyren, 2-(isopropylamino)ethylstyren, kyselinu 4-N-(vinylbenzyl)aminomáselnou, 3-(N-styrylmethyl-2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilan-hydrochlorid, N-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, kyselinu 4-vinylbenzoovou, kyselinu 4-((3-methakryloxy)propoxy)benzoovou a mono-(2-(methakryloxy)ethyl)ftalát; a

20 (iii) skupina



25 je odvozena od jednoho nebo více z následujících monomerů: methylmethakrylát, poly(dimethylsiloxan)monomethakrylát, monomethoxypoly(propylenglykol)monomethakrylát, vinylestery, vinylhalogeny, styren a případně substituované styreny.

Výhodně

30 (a) když je zesíťující skupinou ve zbytku L hydroxyl nebo thiol, potom je látka (ii), která reaguje s funkčními skupinami, di- nebo výše-funkční a je jí izokyanát, ester nebo epoxid; nebo

35 (b) když je zesíťující skupinou ve zbytku L amino, potom je látka (ii), která reaguje s funkčními skupinami, di- nebo výše-funkční a je jí isokyanát, acetoacetoxy, aldehyd, akrylát, vinylsulfon nebo epoxid.

40 Výhodně je isokyanát zvolen ze souboru zahrnujícího tolylendiisokyanát a jeho izomery, fenylen-diisokyanát a jeho izomery, bifenylendiisokyanáty a jejich izomery a deriváty, polymethylenpolyfenylenisokyanáty, hexametylendiisokyanát a jeho trimery a isoforondiisokyanát.

45 Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby mikrokapslí, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje výše definovaný způsob, při kterém je látkou (ii) rozpuštěnou v kapalně diskontinuální fázi monomer nebo předpolymer schopný podstoupit reakci k vytvoření mikrokapslové plášťové stěny.

Výhodně je monomer nebo předpolymer zvolen ze souboru zahrnujícího aromatické diisokyanáty, aromatické polyisokyanáty a případně etherifikované močovino-formaldehydové předpolymery.

Výhodně polymerní stabilizátor tvoří 0,5 až 8 procent hmotnosti diskontinuální fáze, kterou stabilizuje.

5 Výhodněji polymerní stabilizátor tvoří 1 až 4 procenta hmotnosti diskontinuální fáze, kterou stabilizuje.

Výhodně má kapalná diskontinuální fáze v sobě rozpuštěnou nebo dispergovanou agrochemicky aktivní látku.

10 Výhodně vodná kontinuální fáze obsahuje suspenzi druhé agrochemicky účinné látky.

V rámci vynálezu je poskytnuta emulze obsahující kapalnou kontinuální fázi a kapalnou diskontinuální fázi a emulzi stabilizující množství reakčního produktu (i) polymerního stabilizátoru, majícího hydrofilní zbytek a hydrofobní zbytek a obsahujícího množinu vinylových monomerů, které nejsou výlučně vinylovými estery nebo jejich hydrolyzovanými produkty, přičemž alespoň některé z nich obsahují funkční skupiny schopné podstoupit zesítující nukleofilní nebo kondenzační reakce na rozhraní dispergované a kontinuální fáze emulze, a (ii) alespoň jedné látky rozpuštěné v kapalně diskontinuální fázi schopné reakce s uvedenými funkčními skupinami.

20 Je třeba uvést, že zde uvedený pojem „kapalná diskontinuální fáze“ zahrnuje kapalnou diskontinuální fázi, která má v sobě dispergovanou pevnou látku.

Emulze podle vynálezu jsou obzvláště vhodné pro použití v rámci mikrozapouzdřovacího procesu.

25 Takto je v rámci dalšího předmětu vynálezu poskytnut způsob výroby mikrokapslí, který zahrnuje

30 (i) přípravu emulze, ve které diskontinuální fáze obsahuje jeden nebo více monomerů nebo předpolymerů schopných vytvořit stěnu mikrokapsle a jeden nebo více materiálů určených k zapouzdření,

35 (ii) vytvoření mikrokapslí mezifázovou polymerací přilehlou k rozhraní mezi diskontinuální fází a kontinuální fází emulze, přičemž jeden nebo více uvedených monomerů nebo předpolymerů se zreaguje před nebo/a po přípravě emulze s polymerním stabilizátorem majícím hydrofilní zbytek a hydrofobní zbytek a obsahujícím množinu vinylových monomerů, které nejsou výlučně vinylovými estery nebo jejich hydrolyzovanými produkty, přičemž alespoň některé z nich obsahují funkční skupiny schopné podstoupit zesítující nukleofilní nebo kondenzační reakci na rozhraní dispergované a kontinuální fáze emulze s uvedeným monomerem nebo předpolymerem.

45 V rámci jednoho provedení obsahují polymerní stabilizátory pro použití v rámci vynálezu dva typy jednotek: a) hydrofobní jednotky, které samy o sobě obsahují zesítující zbytky, a b) hydrofilní skupiny, které poskytují koloidní stabilizaci a další povrchově aktivní vlastnosti. Polymerní stabilizátory pro použití v rámci vynálezu obecně obsahují dva typy kopolymerů, a sice statistické roubované kopolymery a blokové kopolymery.

50 Polymerní stabilizátory pro použití v rámci vynálezu jsou tvořeny množinou vinylových monomerů. Některé z nich, které jsou předmětem níže uvedené diskuze, obsahují funkční skupiny („zesítující skupiny“), které jsou schopné podstoupit nukleofilní nebo kondenzační reakci se zbytky nebo skupinami přítomnými v jednotlivých materiálech, jakými jsou monomery nebo předpolymery tvořící stěnu mikrokapsle nebo další materiály obsažené v kapalně fázi emulze olej–ve–vodě (to je rozdíl oproti některým povrchově aktivním činidlům dosavadního stavu techniky majícím reaktivní funkční skupiny, které podstupují radikálové a nikoliv nukleofilní nebo kondenzační reakce). Výše uvedené reakce mohou probíhat na rozhraní obou fází emulze (tj. na

rozhraní diskontinuální a kontinuální fáze). Tyto reakce probíhají se sloučeninami nebo polymerem, které jsou rozpuštěné v kapalné diskontinuální fázi.

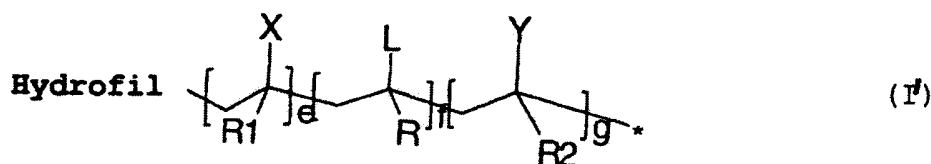
5 Vynález vyžaduje použití reaktivních polymerních stabilizátorů. Tyto polymerní stabilizátory obsahují reaktivní nebo zesítující skupiny, které reagují se zbytky na ostatních materiálech tak, aby vážaly povrchově aktivní činidlo k těmto materiálům. V rámci jednoho provedení jsou uvedeny materiály obecně monomery nebo pryskyřice nebo předpolymery, které jsou použity pro přípravu polymerních mikrokapslí. Povrchově aktivní činidla se mohou vázat buď ke kapičkám emulze, nebo k rezultujícím mikrokapslím (nebo ke kapičkám i mikrokapslím).

10 Reaktivními polymerními stabilizátory podle vynálezu mohou být buď statistické roubované kopolymery, nebo blokové kopolymery. V obou případech obsahují hydrofobní jednotky, které samy o sobě obsahují zesítující skupiny, a rovněž obsahují hydrofilní skupiny, které zajišťují emulzi-stabilizující vlastnosti. Uvedené statistické roubované kopolymery mají hydrofobní základní řetězec a hydrofilní ramena, zatímco uvedené blokové kopolymery mají hydrofobní a hydrofilní skupiny, ve kterých hydrofobní skupina obsahuje zesítující člen.

20 Reaktivní polymerní povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu mohou obsahovat více než jeden typ monomeru schopného podstoupit zesítující reakci. Tak například tyto kopolymery mohou obsahovat monomery obsahující jak amin, tak i karboxylovou kyselinu, jako je tomu v dále uvedených příkladech 2e, 2f a 2g. Uvedené kopolymery mohou obsahovat monomery obsahující jak hydroxyl, tak i karboxylovou skupinu, jako je tomu v dále zařazeném příkladu 1e.

25 Polymerní stabilizátory pro použití v rámci vynálezu mohou být získány o sobě známým způsobem buď modifikováním předběžně připravených polymerů, nebo mohou být získány polymerací v jediném stupni nebo postupně.

30 Reaktivní polymerní povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu, a to jak statistické roubované kopolymery, tak i blokové kopolymery, mohou mít následující obecný vzorec I'



ve kterém

- 35 „Hydrofil“ v případě, že je přítomen, znamená zbytek hydrofilní iniciátorové skupiny,
 R1, R a R2 nezávisle jeden na druhém znamenají atom vodíku nebo methylovou skupinu,
 X znamená hydrofilní zbytek,
 L znamená zbytek obsahující zesítující skupinu,
 40 Y znamená hydrofobní zbytek,
 e znamená 0,005 až 0,35,
 f znamená 0,05 až 0,4 a
 g znamená 0,10 až 0,90.

45 V případě, že je povrchově aktivním činidlem statistický roubovaný kopolymer, potom jsou jednotky e, f a g nahodile distribuovány, zatímco v případě, že povrchově aktivní činidlo je blokovým kopolymerem, potom jednotky f a g jsou obsaženy v hydrofobním bloku a jednotky e jsou obsaženy v hydrofilním bloku.

Výraz „jednotky e, f a g“ znamená zbytky v hranatých závorkách nacházející se před indexy e, f a g ve výše uvedeném obecném vzorci I'. Každá jednotka e, f a g je odvozena od odpovídajícího vinylového monomeru a, jak již bylo uvedeno výše, každá jednotka typu e, f a g může obsahovat jeden nebo více různých monomerů. V případě, že R1, R a R2 znamenají atomy vodíku, potom je příslušným monomerem monomer akrylátového nebo styrenového typu, zatímco v případě, že R1, R a R2 znamenají methylové skupiny, je příslušným monomerem monomer methakrylátového typu. Obecně jsou výhodnější methakrylátové monomery. Monomer styrenového typu (vhodný například pro jednotku e) má R1 znamenající atom vodíku a X znamenající fenylový derivát.

Hodnoty e, f a g jsou v podstatě určeny poměry monomerů reagujících za vzniku jednotek e, f a g.

V případě, že se použije hydrofilní iniciátor, potom polymer startuje s hydrofilní skupinou označenou jako „Hydrofil“ v obecném vzorci I'. Typický hydrofilní iniciátor má obecný vzorec II



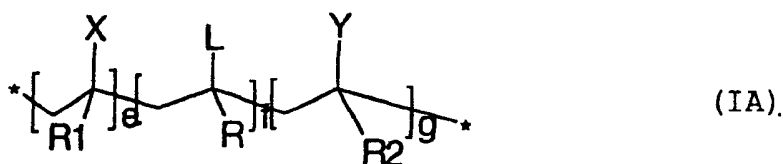
ve kterém

A znamená skupinu, jakou je brom, která může být za určitých podmínek, například v přítomnosti komplexu přechodového kovu, aktivována tak, že se vinylové monomerní jednotky vsunou do vazby uhlík-A, a

Z znamená methoxy-polyethylenglykolovou skupinu.

Je třeba uvést, že skupina „Hydrofil“ v obecném vzorci I' je spojena s jednou nebo více jednotkami e v případě, že e je přítomna ve dvoublokovém kopolymeru. Jednotky e jsou statisticky (nahodile) rozděleny v hřebenovém kopolymeru.

V případě, že se použije nehydrofilní iniciátor, potom je třeba uvést, že reaktivní polymerní povrchově aktivní činidlo má obecný vzorec IA



Je výhodné, když v obecném vzorci I':

(i) skupina e je odvozena od jednoho nebo více monomerů, které jsou methakrylátovým derivátem (když R1 znamená methylovou skupinu a derivátovou funkcí je -X) nebo je akrylátovým derivátem (když R1 znamená atom vodíku a derivátovou funkcí je -X) nebo je styrenovým derivátem (když R1 znamená atom vodíku a X znamená fenylovou skupinu substituuovanou hydrofilním zbytkem), přičemž uvedený derivát nese hydrofilní zbytek zvolený z množiny zahrnující $-\text{SO}_3^-$, polyethylenglykol případně koncově uzavřený alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny, karboxybetain a sulfobetain, kvartérní amoniovou sůl $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$, kde R^3 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy nebo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

(ii) skupina f je odvozena od jednoho nebo více monomerů, které jsou methakrylovým derivátem (když R znamená methylovou skupinu a derivátovou funkcí je -L) nebo akrylátovým derivátem (když R znamená atom vodíku a derivátovou funkcí je -L) nebo akrylátovým derivátem (když R znamená atom vodíku a L znamená fenylovou skupinu substituovanou zesítující skupinou), přičemž uvedený derivát nese zesítující skupinu zvolenou z množiny zahrnující -OH, včetně například propylenglykolu, -NHA, kde A znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, a -COOH nebo sůl této skupiny;

10 a

(iii) skupina g je odvozena od jednoho nebo více monomerů, které jsou methakrylátovým derivátem (když R₂ znamená methylovou skupinu a derivátovou funkcí je -Y) nebo je akrylátovým derivátem (když R₂ znamená atom vodíku a derivátovou funkcí je -Y) nebo je styrenovým derivátem (když R₂ znamená atom vodíku a Y znamená fenylovou skupinu substituovanou hydrofilní skupinou), přičemž uvedený derivát nese hydrofobní zbytek zvolený z množiny zahrnující -CO-O-(Si(CH₃)₂O)_nH, kde n znamená 3 až 20, -CO-O- polypropylen-glykol, -COO-A, kde A znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, cykloalkylovou skupinu, alkylykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu, alkylykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu, a -CONHB, kde B znamená alkylovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů.

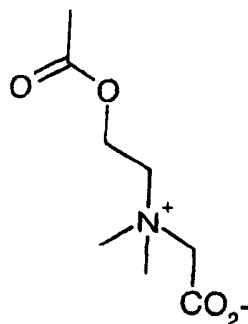
Je obzvláště výhodné, když je jednotka e odvozena od jednoho nebo více z následujících monomerů:

25

DMMAEA betain*:

kyselina 2-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)ethanová,

kde R1 znamená methylovou skupinu a -X má vzorec:



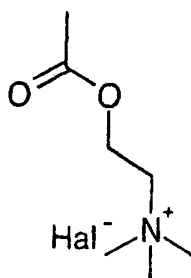
30

QuatDMAEMA:

2-(trimethylamonium)ethylmethakrylátová sůl,

kde R1 znamená methylovou skupinu a -X má vzorec:

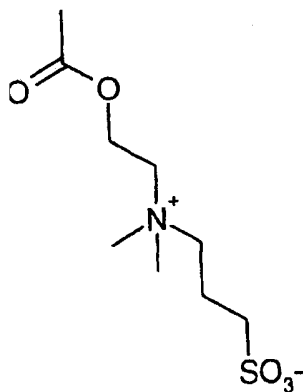
35



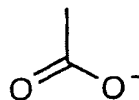
ve kterém Hal^- znamená vhodný anion, jako je halogenidový anion, například jodidový nebo chloridový anion;

DMMAPSA betain:

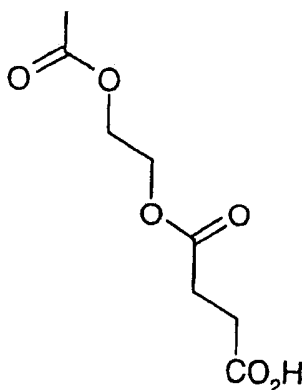
- 5 kyselina 3-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)propylsulfonová, kde R1 znamená methylovou skupinu a -X má vzorec:



- 10 NaMAA*:
sodná sůl kyseliny methakrylové,
kde R1 znamená methylovou skupinu a -X má vzorec:

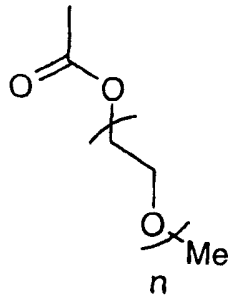


- 15 MAOES*:
mono-2-(methakryloyloxy)ethylsukcinát,
kde R1 znamená methylovou skupinu a -X má vzorec:



- 20 PEGMA:
monomethoxypoly(ethylenglykol)monomethakrylát,
kde R1 znamená methylovou skupinu a -X má vzorec:

25



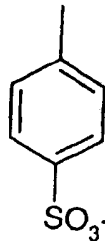
ve kterém n uvádí střední stupeň polymerace polyethylenglykolového řetězce a typicky znamená 5 až 75;

5

SSA:

kyselina styren-4-sulfonová,

kde R1 znamená atom vodíku a -X má vzorec:



10

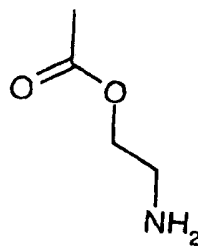
Je výhodné, když jednotka f je odvozena od jednoho nebo více z následujících monomerů:

AEMA:

15

2-aminoethylmethakrylát,

kde R znamená metylovou skupinu a L znamená skupinu:

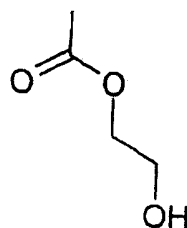


20

HEMA:

2-hydroxyethylmethakrylát,

kde R znamená metylovou skupinu a L znamená skupinu:

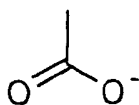


25

NaMAA*:

R znamená methylovou skupinu a L znamená skupinu:

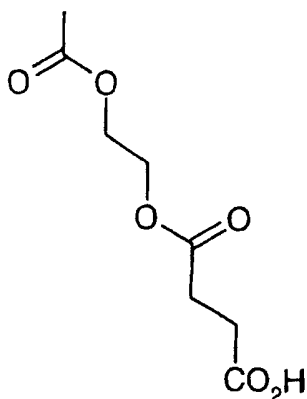
5



MAOES*:

R znamená methylovou skupinu a L znamená skupinu:

10

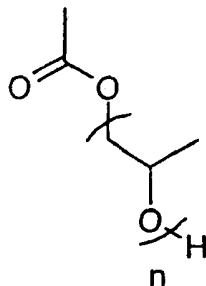


PPGMA*:

poly(propylenglykol)monomethakrylát,

kde R znamená methylovou skupinu a L znamená skupinu:

15

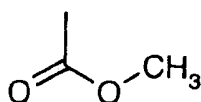


kde n uvádí stupeň polymerace propylenglykolu a výhodně znamená 5 až 50.

20 Je výhodné, když je jednotka g odvozena od jednoho nebo více z následujících monomerů:

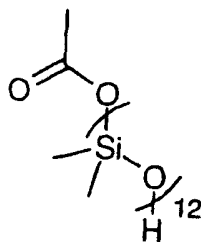
methylmethakrylát, kde R znamená methylovou skupinu a Y znamená skupinu:

25



PDMSMA:

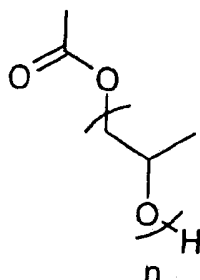
poly(dimethylsiloxan)monomethakrylát s typickou střední molekulovou hmotností 1000, kde R znamená methylovou skupinu a Y znamená skupinu:



PPGMA*:

poly(propylenglykol)monomethakrylát,

5 kde R znamená methylovou skupinu a L znamená skupinu:



10 kde n uvádí stupeň polymerace propylenglykolu a výhodně znamená 5 až 50; obecně je výhodná relativně větší délka řetězce, aby bylo dosaženo nezbytného hydrofobního charakteru.

Je třeba uvést, že určité monomery (označené hvězdičkou) se vyskytují ve více než jedné skupině a mají například hydrofilní skupiny X, které mohou být v případě, že je to žádoucí, použity k poskytnutí zesílení (což znamená, že mohou působit také jako zbytek L). Například soli karboxylových kyselin mohou být použity pro stabilizaci, když jsou do hydrofilní části povrchově aktivního činidla zabudovány monomery nesoucí skupiny $-\text{CO}_2\text{X}$. Volné karboxylové kyseliny však mohou být použity pro zesílení využitím aziridinové nebo karbodiimidové chemie v případě, že by byly do hydrofobní části povrchově aktivního činidla zabudovány monomery nesoucí skupiny $-\text{CO}_2\text{H}$. Je zřejmé, že jestliže se skupina $-\text{CO}_2\text{H}$ použije pro zesílení, potom nemůže být využita pro stabilizaci. V případě, že jsou dvě různé skupiny v povrchově aktivním činidlem schopné reakce v rámci zesíťující chemie, avšak mají velmi odlišnou reaktivitu, potom je možné použít méně reaktivní skupinu pro stabilizaci, například karboxyláty v hydrofilní části a hydroxyly v hydrofobní části. Pro odborníka v daném oboru bude snadné zvolit podmínky tak, aby uvedená skupina podstoupila zesíťující reakci nebo zvolit alternativní podmínky tak, aby uvedená skupina uvedenou zesíťující reakci nepodstoupila.

Další příklady monomerů, které mohou být použity k vytvoření jednotky „e“ (a poskytnout odpovídající významy R1 a X) zahrnují:

30 4-vinylbenzyltrimethylamoniumchlorid
2-N-morfolinoethyl-2-methakryloxyethylfosfonátmethakrylát a
kyselinu 2-akrylamido-2-methylpropansulfonovou.

35 Další příklady monomerů, které mohou být použity pro vytvoření jednotky „f“ (a poskytnout odpovídající významy R a L) zahrnují:

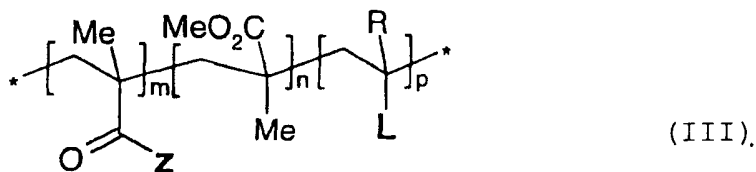
2-methoxy-4-vinylfenol,
4-vinylbenzylalkohol,
4-vinylfenol,

- 2,6-dihydroxymethyl-4-methoxystyren,
 3,5-dimethoxy-4-hydroxystyren,
 2-hydroxy-3-methakryloxypropyltrimethylamoniumchlorid,
 3-chlor-2-hydroxypropylmethakrylát,
 5 3-hydroxypropylmethakrylát,
 2-hydroxy-3-fenoxypropylmethakrylát,
 diethylenglykolmonomethakrylát,
 2,3-dihydroxypropylmethakrylát,
 2-methakryloxyethylglukosid,
 10 sorbitolmethakrylát,
 kaprolakton-2-methakryloxyethylester,
 4-hydroxybutylmethakrylát,
 2-hydroxypropylmethakrylát,
 4-aminostyren,
 15 2-(isopropylamino)ethylstyren,
 kyselinu 4-N-(vinylbenzyl)aminomáselnou,
 3-(N-styrylmethyl-2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilan-hydrochlorid,
 N-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxysilan,
 kyselinu 4-vinylbenzoovou,
 20 kyselinu 4-((3-methakryloxy)propoxy)benzoovou a
 mono-(2-methakryloxy)ethyl)ftalát.

Další příklady, které mohou být použity pro vytvoření jednotky „g“ (a poskytnutí odpovídajících významů R2 a Y) zahrnují akrylátové (R2 znamená atom vodíku) nebo methakrylátové (R2 znamená methylovou skupinu) deriváty, ve kterých Y znamená skupinu COOR, kde R znamená alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkarylovou skupinu, nebo poly(dimethylsiloxan), vinylestery, vinylhalogeny, styren nebo případě substituované styreny.

30 Jak již bylo uvedeno výše, popisuje vzorec I jak statistické roubované kopolymerní stabilizátory, tak i blokové kopolymery. Statistické roubované kopolymerní stabilizátory pro použití v rámci vynálezu mají hydrofobní základní řetězec a hydrofilní „ramena“. Dále zobrazená typická struktura zahrnuje polymethylmethakrylátová základní řetězec obsahující methoxypolyethylenglykol-methakrylátové a hydroethylmethakrylátové zbytky. Tato struktura má obecný vzorec III:

35



40 V této struktuře Z znamená hydrofilní skupinu, jakou je skupina methoxy-PEG, ve které PEG (polyethylenglykol) znamená množinu ethylenoxidových jednotek (C₂H₄O)_q. Z může být alternativně odvozeno od monomeru, který je jiným (meth)akrylátesterem nebo funkcionalizovaným (meth)akrylamidovým derivátem, který obsahuje hydrofilní skupinu, jako je sulfonát, například kyselina 2-akrylamido-2-methylpropanosulfonová. Rovněž mohou být použity směsi skupin Z.

L ve výše uvedené struktuře znamená zesíťující skupinu, jako je $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, v monomerním hydroxyethyl(meth)akrylátu (kde R znamená H nebo Me). L může být alternativně odvozena od monomeru, kterým je jiný (meth)akrylátester nebo funkcionalizovaný (meth)akrylamidový derivát obsahující zesíťující skupinu, jakou lze nalézt v N-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu, nebo substituovaný styrenový derivát, který obsahuje zesíťující skupinu, jakou je SH nebo OH nebo NHA, kde A znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy, ilustrovanou strukturou $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Hodnoty m se pohybují od asi 0,05 do 0,35 a výhodně od 0,05 do 0,30, zatímco hodnoty n se pohybují od 0,13 do 0,90 a výhodně od 0,50 do 0,80, a hodnoty p se pohybují od 0,02 do 0,35 a výhodně od 0,02 do 0,20. Uvedené polymery jsou statistické roubované (hřebenové) kopolymery, protože jednotky označené jako m, n a mohou být distribuovány v libovolném pořadí v řetězci molekuly. Je třeba uvést, že zbytky $-\text{CO}-\text{Z}$ tvoří hydrofilní „ramena“ statistických roubovaných kopolymerů a zbývající jednotky tvoří hydrofobní základní řetězec, který rovněž obsahuje zesíťující zbytky L.

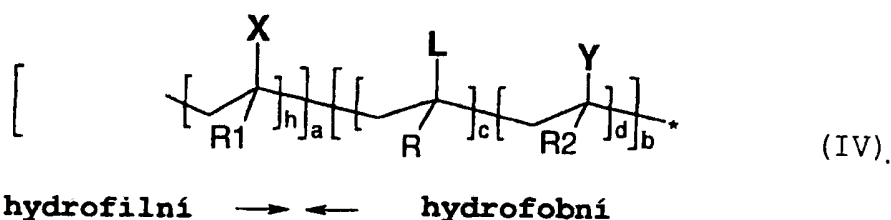
Je třeba uvést, že vzorec III představuje specifitější formu vzorce I a že monomery, které byly uvedeny v souvislosti se vzorcem I, ve kterém $-\text{X}$ má karboxylovou strukturu, mohou být použity k poskytnutí relevantní skupiny $-\text{CO}-\text{Z}$ ve vzorci III.

Obecně mohou být statistické roubované polymery pro použití v rámci vynálezu připraveny použitím typických způsobů přípravy známých statistických roubovaných kopolymerních povrchově aktivních činidel nebo strukturně podobných látek. Tyto způsoby zahrnují (a) roubovanou polymeraci hydrofilních monomerů na hydrofobní základní řetězec nebo (b) opačný proces nebo (c) chemickou konverzi vhodných monomerů, které byly kopolymerovány s hydrofobními monomery základního řetězce. Polymery mající povrchově aktivní vlastnosti, které jsou podobné vlastnostem roubovaných kopolymerů, mohou být připraveny statistickou kopolymerací hydrofilních a hydrofobních monomerů.

Výhodný způsob přípravy libovolného roubovaného nebo obdobného kopolymeru bude záviset na povaze a vlastnostech výchozích látek. Tak například reaktivitní poměr určitých monomerů může omezovat množství hydrofilního monomeru, který může být radikálově kopolymerován s hydrofobními monomery základního řetězce.

Některé nové anfiopatické roubované kopolymery a způsoby jejich přípravy jsou popsány v mezinárodní přihlášce PCT WO 96/00 251.

Výhodné blokové kopolymery pro použití v rámci vynálezu jsou tvořeny hydrofilním blokem A, který je zase tvořen hydrofilem nebo/a hydrofilním monomerem nebo monomery $(-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{X}-)$, který je připojen k hydrofobnímu bloku B, který je tvořen statisticky (nahodile) kopolymerovaným hydrofobním monomerem nebo monomery $(-\text{CH}_2\text{CR}^2\text{Y}-)$ a zesíťujícími jednotkami $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CRL}-)$. Tyto jsou ilustrovány v rámci obecného vzorce I, který představuje specifitější verzi obecného vzorce I:



Hydrofilní blok A může být vytvořen z jednoho nebo více monomerů, které po polymeraci a případné následné chemické modifikaci poskytnou ve vodě rozpustné polymery. Skupina uvedená ve vzorci IV jako „hydrofil“ má stejný význam jaký byl uveden výše v souvislosti s obecným

vzorcem I a znamená zbytek methoxy(polyethylenglykol)ového iniciátoru. Uvedené monomery mohou být buď neionogenní, nebo mohou být pozitivně nebo negativně nabitý, avšak jako součást povrchově aktivní kompozice by neměly reagovat s materiály tvořícími stěnu kapsle v oleji, se kterými mají být povrchově aktivní činidla použita.

5

Ve výše uvedeném vzorci IV se hodnoty jednotek a a b pohybují od asi 0,3 do asi 0,7 a hodnoty c a d se pohybují od asi 0,05 do asi 0,35 a výhodně od asi 0,05 do asi 0,25 resp. od asi 0,75 do asi 0,95. Hodnota c je výhodně zvolena tak, aby vyrovnávala hydrofobicitu povrchově aktivního činidla; výhodné rozmezí pro c činí asi 0,1 až 0,25. Jednotky c a d (tj. jednotky v hranatých závorkách před indexy c a d) tvoří hydrofobní základní řetězec blokových kopolymerních povrchově aktivních činidel a jsou například odvozeny od akrylátových nebo methakrylátových nebo styrylových struktur. Jednotkou d může být například akrylátový (R_2 znamená atom vodíku) nebo methakrylátový (R_2 znamená methylovou skupinu) derivát, ve kterém Y znamená COOR a R znamená alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkarylovou skupinu. Výběr Y určuje hydrofobicitu této jednotky povrchově aktivního činidla. Například v případě, že Y znamená skupinu $CO_2C_8H_{17}$ a R_2 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, potom je tato jednotka velmi hydrofobní. Jestliže však Y znamená skupinu $COOCH_3$ a R_2 znamená atom vodíku, potom je uvedená jednotka méně hydrofobní. Jestliže je d styrylovou jednotkou (tj. v případě, že Y znamená fenylovou skupinu a R_2 znamená atom vodíku), potom bude uvedená jednotka velmi hydrofobní.

Skupina c obsahuje zesítující skupiny ve zbytku L a větvící skupiny R (kterými jsou obvykle atom vodíku a methylová skupina). Zesítující skupiny ve zbytku L jsou výhodně funkčními skupinami esterů, které jsou schopné reakce s činidly tvořícími stěnu mikrokapsle použitými při výrobě mikrokapslí, jakými jsou isokyanáty. Zesítující skupiny L jsou výhodně ukončeny reaktivními skupinami, jakými jsou například skupiny $-OH$, $-SH$, $-CO_2H$ nebo $-NHA$, kde A znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy. Výhodné jednotky c zahrnují jednotky odvozené od monomeru, kterými jsou hydroxyethylmethakrylát (R znamená methylovou skupinu, L znamená skupinu $COOCH_2CH_2OH$), kyselina methakrylová (R znamená methylovou skupinu, L znamená skupinu $-CO_2H$), mono-2-(methakryloyloxy)ethylsukcinát (R znamená methylovou skupinu, L znamená skupinu $COOCH_2CH_2OCOCH_2CH_2-CO_2H$) nebo 2-aminoethylmethakrylát (R znamená methylovou skupinu, L znamená skupinu $COOCH_2CH_2NH_2$).

Hydrofilní jednotky tvořící blok a jsou výhodně methakrylátové struktury a hydrofil znamená skupinu, jakou je methoxy-PEG. Skupinou X je výhodně hydrofilní zbytek takový jako ve 2-(trimethylamonium)ethylmethakrylátjodidu, kyselině 2-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)ethanové, kyselině 3-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)propylsulfonové, kyselině styren-4-sulfonové nebo kyselině 2-akrylamido-2-methylpropan-sulfonové (AMPS).

Příklady ve vodě rozpustných neionogenních polymerů vhodných pro použití v bloku a mezi jiným zahrnují poly(ethylenoxid) („PEO“), poly(akrylamid), poly(vinylpyrrolidon) („PVP“) a poly(methylvinylether). PEO a PVP mohou být použity ve formulacích obsahujících polykyseliny, které tvoří komplexy s jejich funkčními skupinami. Uvedené polymery mohou mít lineární nebo hřebenovou strukturu. Polymery jako polyethoxy(meth)akrylát, poly(vinylalkohol), poly(ethylenimin) a poly(vinylamin) obsahují reaktivní skupiny, které by reagovaly s isokyanáty, jakými jsou isokyanáty použité při polymočovinových zapouzdřovacích procesech, a nejsou výhodné pro konstrukci bloku a.

50

Příklady negativně nabitých monomerů, které mohou být zahrnuty v uvedených polymerech, zahrnují mezi jiným monomery získané z kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, kyseliny beta-karboxyethylakrylové, mono-2-(methakryloyloxy)ethylsukcinátu, kyseliny 4-vinylbenzové, kyseliny itakonové, kyseliny vinylsulfonové, 2-sulfoethylmethakrylátu, kyseliny 2-akrylamido-2-methylpropan-sulfonové (AMPS) a kyseliny 4-styren-sulfonové nebo jejich solí. Je třeba

55

uvést, že kyselina polyakrylová není výhodná k použití v kombinaci se základní řetězcem methoxy-PEG, poněvadž mezi oběma látkami dochází k asociaci. Avšak kyselina (meth)akrylová by mohla být použita jako složka hydrofobních sekcí uvedených povrchově aktivních činidel, poněvadž by byla přítomna ve srovnatelně nižších množstvích.

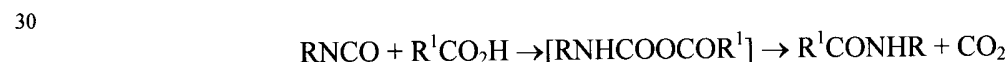
- 5
- Příklady pozitivně nabitých monomerů, které mohou být zahrnuty v uvedených polymerech zahrnují mezi jiným monomery z množiny zahrnující diallyldimethylamoniové soli, kvartérní soli dimethylaminoethylmethakrylátu (DMAEMA) a dimethylaminoethylakrylátu.
- 10 Hydrofobní blok B může být vytvořen z jednoho nebo více monomerů, které po polymeraci poskytují ve vodě nerozpustný polymer, který může být silně adsorbován na povrch diskontinuální fáze. Příklady vhodných monomerů mezi jiným zahrnují akrylátestery, methakrylátestery, vinylestery, vinylhalogeny, styren a případně substituované styreny.
- 15 Zesítňující jednotky mohou být kopolymerovány v požadovaném molárním poměru s monomery hydrofobního bloku. Typické poměry se pohybují od dvou do deseti jednotek hydrofobních monomerů na jednu zesítňující jednotku. Zvolený poměr závisí na molekulárních hmotnostech a na hydrofilně-hydrofobní rovnováze hydrofobních a zesítňujících jednotek. Struktura zesítňujících členů závisí na chemickém charakteru zesíťení mezi povrchově aktivním činidlem a složkami obsaženými v diskontinuální fázi nebo na diskontinuální fázi.
- 20 Zesítňující skupina na reaktivním polymerním povrchově aktivním činidlo reaguje s látkou rozpuštěnou v kapalně diskontinuální fázi (reakční partner). Při procesu produkce mikrokapslí bude reakčním partnerem monomer nebo předpolymer, který je určen k vytvoření stěny mikrokapsle.
- 25 Emulze podle vynálezu však může zahrnovat širší rozmezí vhodných reakčních partnerů rozpuštěných v kapalně diskontinuální fázi a schopných reagovat se zesítňující skupinou na reaktivním polymerním povrchově aktivním činidlu.
- Je známo mnoho chemických zesítňujících mechanismů. Například, v případě, že je zesítňující zbytek L ukončen thiolovou reaktivní skupinou, potom vhodní reakční partneři mohou mít jako odpovídající reaktivní skupinu například isokyanát, ester nebo epoxid. V případě, že je zesítňující zbytek L ukončen aminovou reakční skupinou, potom vhodní reakční partneři mohou mít jako odpovídající reaktivní skupinu například isokyanát, acetoacetoxy, aldehyd, akrylát, vinylsulfon a epoxid. V případě, že je zesítňující zbytek L ukončen kyselinovou reaktivní skupinou, potom vhodní reakční partneři mohou mít jeho odpovídající reaktivní skupinou například isokyanát, aziridin a karbodiimid. Výhodné kombinace (zesítňující činidlo)/partner podle vynálezu zahrnují hydroxyl/isokyanát, amin/isokyanát a kyselina/karbodiimid.
- 30
- 35
- Zesítňující skupina nebo zesítňující skupiny mohou reagovat s jedním nebo více reakčními partnery obsaženými v diskontinuální fázi. Reakční partner může obsahovat více než jeden typ funkční skupiny, schopný podstoupit reakci s reaktivními zesítňujícími skupinami. Diskontinuální fáze může rovněž obsahovat látky, které nereagují se zesítňujícími skupinami na povrchově aktivním činidlo, avšak které jsou schopné mezifázové polymerace.
- 40
- Poměr (a) reakčního partnera, rozpuštěného v kapalně diskontinuální fázi a podstupujícího mezifázovou reakci, ke (b) zbytku složek diskontinuální fáze určuje charakter výsledné mezifázové struktury. V jednom extrémním případě může být strukturou chatrná polymerní síť, která udržuje celistvost diskontinuální fáze ve formulaci, avšak která neposkytuje žádnou bariéru v případě, že je oddělena od kontinuální fáze. V tomto případě se po rozprášení a vysušení složky diskontinuální fáze bezprostředně uvolní. V jiném extrémním případě může struktura poskytovat robustní bariéru, jakou je bariéra v mikrokapslích, která pozvolna uvolňuje složky diskontinuální fáze v případě, že je formulace rozprášena a vysušena. Účinnost uvedené bariéry je závislá na několika faktorech, mezi které patří tloušťka bariéry, velikost částic, koncentrační gradient látky uvnitř a vně kapsle a permeabilita látky skrze uvedenou bariéru. Pro odborníky v daném oboru bude zřejmé, že obměňováním uvedených parametrů se bude také v široké míře měnit účinnost
- 45
- 50
- 55

bariéry. Charakter mezifázového materiálu a míra zesítnění mají velmi významný účinek. Obecně však následující ukazatele indikují obecné mezifázové struktury. Při poměru asi 3 % hmotnosti a nižších poměrech mezifázové struktury (stěna) k diskontinuální fázi se získají obecně fyzikálně slabé a chabé bariéry. Při poměru asi 8 % hmotnosti a vyšších poměrech mohou být získány pevné bariéry. Stabilní emulze podle vynálezu se získají typicky při poměrech 4 % hmotnosti a níže mezifázového materiálu k diskontinuální fázi. Mikrokapsle podle vynálezu se získají typicky při poměru 10 % hmotnosti mezifázového materiálu k diskontinuální fázi.

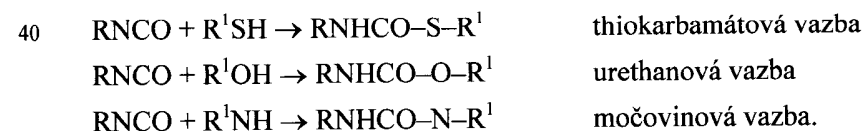
Funkčnost látky rozpuštěné v diskontinuální fázi a schopné reakce se zesítujícími skupinami na povrchově aktivních činidlech je vhodně větší nebo rovna 2. Vynález není omezen strukturou látky za předpokladu, že látka je snadno rozpustná v diskontinuální fázi a reaguje se zesítujícími skupinami. Takto například v rámci jednoho provedení vynálezu, kdy diskontinuální fáze obsahuje isokyanáty, obsahují zesítující skupiny jednu nebo více funkčních skupin schopných reagovat s isokyanátem. Těmito skupinami mohou být například (substituovaná) aminoskupina, hydroxylová skupina, thiolová skupina nebo karboxylová skupina. Výhodná je aminoskupina a hydroxylová skupina. Nejvhodnější jsou primární a sekundární aminoskupina. Terciární aminoskupiny mohou katalyzovat isokyanátové reakce, avšak obvykle netvoří stabilní reakční produkty. V případě, že je přítomna více než jedna funkční skupina X, potom mohou být takové skupiny stejné nebo odlišné. Reakce s isokyanáty jsou zde ilustrovány za použití generických struktur.

Karboxylové skupiny mohou být zavedeny za použití například mono-2-(methakryloyloxy)-ethylsukcinátu, kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, kyseliny beta-karboxyethylakrylové, kyseliny 4-vinylbenzoové a kyseliny itakonové. Zlepšené adsorpce na rozhraní olej-voda může být dosaženo vytvořením emulze při pH vyšším než pKa kyseliny, tj. ve formě soli, což příznivě ovlivňuje rozpustnost ve vodě, a potom snížením pH pod hodnotu pKa kyseliny, což snižuje rozpustnost ve vodě.

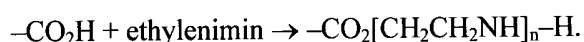
Karboxylové kyseliny reagují s isokyanáty za vzniku směsných anhydridů, které rychle eliminují oxid uhličitý za tvorby amidů karboxylových kyselin:



Hydroxylové skupiny mohou být zavedeny za použití hydroxyethylmethakrylátu, N-(2-hydroxypropyl)methakrylamidu nebo poly(ethylenglykol)_nmonoethakrylátu. Aminoskupiny mohou být zavedeny za použití 2-aminoethylmethakrylát-hydrochloridu, N-(3-aminopropyl)methakrylamid-hydrochloridu nebo 2-(terc.butylamino)ethylmethakrylátu. Thiolová, hydroxylová a aminová skupina mohou reagovat s isokyanáty za vzniku thiokarbamátové, urethanové a močovinové vazby:



V rámci dalšího provedení vynálezu může být charakter zesítujících skupin měněn nebo mohou být zesítující skupiny zavedeny post-reakcí kopolymeru. Tak například karboxylové skupiny mohou být iminovány za vzniku polyiminových hřebenů:

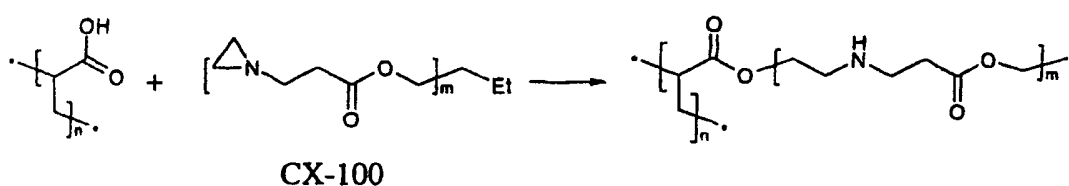


Aminové skupiny reagují s isokyanáty výše popsáním způsobem.

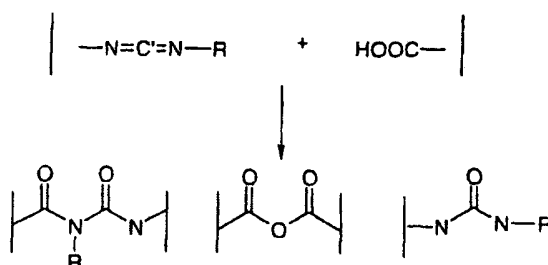
Reaktivita funkční skupiny s isokyanátem ovlivňuje rychlost, kterou se povrchově aktivní činidlo váže k reakčním složkám v diskontinuální fázi. Tak například isokyanáty typicky reagují mnohem rychleji s aminy než s alkoholy nebo kyselinami.

V rámci dalšího provedení vynálezu může polymerní povrchově aktivní činidlo obsahovat zesítující jednotku schopnou reakce s kopulačním činidlem, které je buď obsaženo v diskontinuální olejové fázi, nebo přidáno s vodnou fází po vytvoření emulze olej–ve–vodě, přičemž přidané činidlo je schopné reakce s isokyanátem v olejové fázi. Tento přístup vyžaduje, aby reaktivní povrchově aktivní činidlo bylo nevratně vázáno k olejovému rozhraní před přidáním kopulačního činidla.

Jako kopulační činidlo mohou být použity multifunkční aziridiny, jako CX-100 dostupný u společnosti Avecia Neo Resins (strukturní forma je zobrazena níže, $m=3$), v případě, kdy jsou do polymerního povrchově aktivního činidla zabudovány kyselinové monomery. Aziridiny reagují s isokyanáty a s karboxylovými skupinami obsaženými v jejich formě volné kyseliny avšak nikoliv ve formě soli:



Poly(karbodiimidy), jako například CX-300 dostupný u společnosti Avecia NeoResins, mohou být použity jako kopulační činidlo v případě, že se kyselinové monomery použijí jako zesítovací skupiny. O reakci mezi kyselinou a karbodiimidem se konvenčně předpokládá, že rezultuje ve třech typech níže ilustrovaných produktů. N-acylmočovinnové a močovinnové produkty jsou stabilní, zatímco anhydridy mohou být hydrolyzovány na dvě karboxylové kyseliny.



Blokové kopolymery mohou být připraveny způsoby, které se dnes obvykle používají pro přípravu takových materiálů. Tyto zpravidla zahrnují buď „živou“ aniontovou, nebo skupinovou přenosovou polymeraci. Preparativní podmínky těchto způsobů jsou velmi náročné, přičemž je například zapotřebí použití nízkých teplot, přísně bezvodých rozpouštědel a extrémně čistých reakčních činidel. Kromě toho použití funkčních monomerů často vyžaduje použití ochranných skupin.

Nedávno vyvinutá nová metoda, kterou je atomově přenosová radikálová polymerace (atom transfer radical polymerisation, ATRP), poskytuje systém umožňující regulovat složení a délku blok. Tato metoda není citlivá na typ monomeru [styrenové a (meth)akrylové deriváty], na čistotu, na přítomnost vody a použití funkčních monomerů mnohdy nevyžaduje zavedení ochranných skupin a jejich pozdější odštěpení.

Jeden systém pro provádění ATRP je popsán v: Coca a kol., J. Polym. Sci: Part A Polym Chem, sv. 36, 1417–1424 (1998). ATRP používá halogenid mědný, který je v komplexu s ligandy (často bidentát) ve formě komplexu „CuX/2L“. Pro polymeraci se používají halogenované iniciátory. Mědný komplex reversibilně aktivuje „spící“ polymerní řetězce (a iniciátor) přenosem koncových halogenových skupin, jak je to patrné z následujícího reakčního schématu 1.

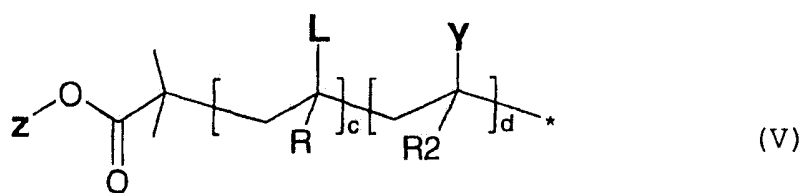
Reakční schéma 1



5

Následující struktury dále ilustrují polymery pro použití v rámci vynálezu.

V obecném vzorci V



10

hydrofobní

L, R, R², Y, c a d mají významy uvedené výše v souvislosti s polymerem obecného vzorce IV a Z znamená hydrofilní skupinu, jakou je methoxy-PEG. Například hydrofilní segment obsahující [Z-OCOCMe₂-] může mít Z jako methoxy-PEG s Mw 350 až 10 000, výhodně 350 až 4000. Polymery typu ilustrovaného obecným vzorcem V jsou uvedeny v příkladech 3a a 4b, kde je hydrofilní segment opatřen methoxypoly(ethylenglykol)ovým makroiniciátorem (ZO₂CCMe₂-). V příkladu 3a je jednotkou c MAOES a jednotkou d je MMA. V příkladu 4b je jednotkou c HEMA a jednotkou d je MMA.

15

Hydrofobní segment obsahující -[CH₂CYO²]- může být jednoduchým nebo směsným monome-rem zvoleným z množiny zahrnující akryláty (R² = H, Y = -CO₂A, kde A znamená případně substituovaný uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů, methakryláty (R² = Me, Y = -CO₂A, kde A znamená případně substituovaný uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 12 uhlíkových atomů), alkylakrylamidy (R² = H nebo Me, Y = -CONHB, kde B znamená alkylovou skupinu obsahující 5 až 12 uhlíkových atomů, styryl (R² = H nebo Me, Y znamená fenylovou skupinu nebo substituovanou fenylovou skupinu).

25

Zesítující jednotka nebo jednotky -[CH₂CLR]- mohou být jednoduché nebo směsné monomery zvolené z množiny zahrnující:

30

- aminové funkční monomery, jako
 - 2-aminoethylmethakrylát-hydrochlorid,
 - N-(3-aminopropyl)methakrylamid-hydrochlorid,
 - 2-(terc-butylamino)ethylmethakrylát,

35

- hydroxy-monomery, jako
 - N-(2-hydroxypropyl)methakrylamid,
 - hydroxyethylmethakrylát nebo
 - poly(ethylenglykol)_nmonoethakrylát,

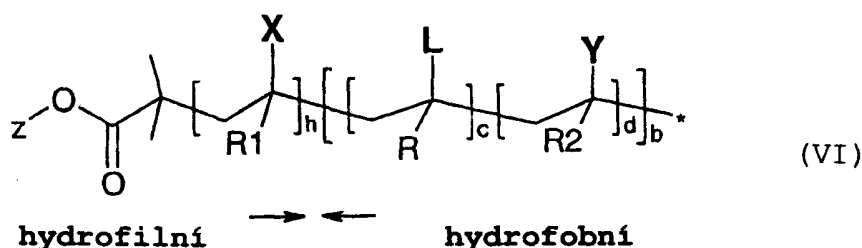
40

- karboxylové monomery, jako
 - kyselina akrylová,

- kyselina methakrylová,
 kyselina beta-karboxyethylakrylová,
 kyselina vinylbezoová,
 kyselina itakonová nebo
- 5 iminované deriváty těchto již polymerovaných monomerů,
- monomery, jako glycidyl(meth)akrylát, který může být na reaktivní funkční skupiny reakcí například s alkylaminy.
- 10 Obzvláště výhodné zesítující jednotky pro obecné vzorce IV/V zahrnují aminové funkční monomery, jako 2-aminoethylmethakrylát, hydroxy-monomery, jako 2-hydroxyethylmethakrylát, poly(ethylenglykol)_nmonoethakrylát, karboxylové monomery, jako mono-2-(methakryloyloxy)-ethylsukcinát a kyselina methakrylová.
- 15 V případě některých výše uvedených blokových kopolymerů může být hydrofilní blok A zaveden z makroiniciátoru definované struktury [typicky Z-OCOCMe₂Br], který je nastaven příslušnými množstvími hydrofobního (CH₂=CR₂Y) a zesítujícího (CH₂=CRL) monomeru. Alternativně nebo navíc může být iniciátor (který nemusí být makroiniciátorem) v řetězci nastaven hydrofilním monomerem (CH₂=CR₁X) k vytvoření bloku A a příslušnými množstvími hydrofobního
- 20 (CH₂=CR₂Y) a zesítujícího (CH₂=CRL) monomeru k vytvoření bloku B (nebo alternativně mohou být skupiny CH₂CR₁X, CH₂=CR₂Y a CH₂=CRL statisticky kopolymerovány k získání roubovaných kopolymerů.

Vzorec VI

25



- Hydrofilní zbytek [Z-OCOCMe₂-CH₂CR¹X-] může mít Z jako alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 uhlíkové atomy nebo skupinu methoxy-PEG.
- 30 Vinylové monomery (CH₂=CR₁X) poskytující hydrofilní jednotku nebo hydrofilní jednotky mohou být jednoduchými nebo směsnými monomery zvolenými mezi jiným z množiny zahrnující methoxy-PEG-(meth)akrylát, akrylamid, vinylpyrrolidon, 2-sulfoethylmethakrylát, kyselinu 2-akrylamido-2-methylpropansulfonovou kyselinu, kvartérní soli dimethylaminoethylmethakrylátu (DMAEMA) a dimethylaminoethylakrylátu nebo DMAEMA při kyselých hodnotách pH. Vhodnými monomery jsou 2-(trimethylamonium)ethylmethakrylát-jodid, kyselina 2-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)ethanová, kyselina 3-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)propylsulfonová nebo kyselina styren-4-sulfonová.
- 35
- 40 Hydrofobní blok může -[CH₂CYR²]- může být jednoduchým nebo směsným monomerem zvoleným z výše uvedeného výčtu. Zesítující jednotka nebo zesítující jednotky mohou být jednoduchým nebo směsným monomerem zvoleným z výše uvedeného výčtu. Optimální celková molekulová hmotnost a velikosti bloků povrchově aktivních činidel bude záviset na povaze monomerů a na účinné složce použité při procesu. Molekulové hmotnosti se budou obecně pohybovat od asi 1000 do asi 20 000. Výhodné molekulové hmotnosti leží mezi asi 5000 a asi 20 000.
- 45

Zesíťující skupiny jsou do povrchově aktivního činidla zabudovány v méně než 100% množství, výhodně v množství od asi 2 do asi 20 molárních %, vztaženo na hydrofobní blok b. Charakter polymerního povrchově aktivního činidla bude určovat prostředí, ve kterém může být činidlo získáno a použito. Tímto prostředím jsou nepolární rozpouštědla, jakým je například xylen, až polární rozpouštědla, jakým je například voda. I když jsou povrchově aktivní činidla do určité míry rozpustná jak v diskontinuální, tak i v kontinuální fázi vhodná pro použití v rámci vynálezu, výhodná jsou povrchově aktivní činidla, která mají omezenou rozpustnost v převažující kontinuální fázi a která se silně adsorbují v rozmezí diskontinuální fáze. Hydrofobní monomery popsané výše jako jednotky $\text{CH}_2=\text{CRY}$ vykazují obecně silnou adhezi k diskontinuální fázi. Methylmethakrylát je vhodně hydrofobní, zatímco butylakrylát a styren jsou dokonce ještě hydrofobnější.

Polymery pro použití v rámci vynálezu umožňují zavedení regulovaných struktur, což je výhodné. Takové polymery získané regulovanou radikálovou polymerací mají nižší polydisperzitu ve srovnání s polymery získanými konvenčními radikálovými metodami. Tato regulace takto omezuje na minimum množství nízkomolekulárního podílu. Míra adsorpce povrchově aktivních činidel na vodnou diskontinuální fázi závisí na počtu hydrofobních jednotek v povrchově aktivním činidlu, které jsou dostupné pro adsorpci. Řetězce s vyšší molekulovou hmotností budou mít relativně více takových hydrofobních jednotek a budou se vázat silněji než řetězce s nízkou molekulovou hmotností. Při minimálním účinném poměru povrchově aktivního činidla k diskontinuální fázi je tudíž omezeno na minimum množství „nevázaného“ materiálu v kontinuální fázi. To potom minimalizuje nebo zcela eliminuje materiál, který by mohl působit jako nosiče pro Ostwaldovo zrání.

Tento přístup poskytuje několik výhod:

- 1) vázané povrchově aktivní činidlo bude možné velmi obtížně fyzikálně oddělit od rozhraní diskontinuální fáze, tedy od emulzních kapiček nebo povrchu mikrokapslové částice; to výrazně zlepší účinnost povrchově aktivního účinku a umožní přípravu robustních formulací;
- 2) na rozhraní diskontinuální fáze může být vázán zvolený náboj v povrchově aktivním polymeru; to umožní další aplikaci, například použití náboje pro regulaci heteroflokulace;
- 3) s monomerem, oligomerem nebo polymerem přidaným prostřednictvím kontinuální fáze mohou být uvedeny do reakce příslušné funkční skupiny, a to nabitě či nenabitě; tímto způsobem může být zaveden bariérový povlak na individuální fázi, kterou může být kapalná emulzní kapička nebo částice, jakou je například mikrokapsle.

Tudíž při přípravě stabilních emulzí nebo mikrokapslí výše uvedeným způsobem je polymer výhodně poněkud rozpustný nebo dispergovatelný v kontinuální fázi, kterou je ve většině případů vodná fáze. Při takových způsobech jsou olej, který při mikrokapslových aplikacích obsahuje materiál, který má být zapouzdřen, a materiál nebo materiály pro tvorbu stěny dispergovány ve vodě za použití reaktivních polymerů podle vynálezu. Při emulzních aplikacích bude látka schopná reakce se zesíťujícími skupinami obdobně obsažena v olejové fázi, která bude obecně rovněž obsahovat účinnou složku, jakou je například agrochemicky účinná látka, která může být rozpouštěna nebo dispergována v kapalně olejové fázi. Povrchově aktivní činidlo je takto v těsném styku s olejovým rozhráním. Reaktivní skupiny povrchově aktivního činidla jsou indukovány k reakci s látkou nebo látkami schopnými reagovat se zesíťujícími skupinami na povrchově aktivním činidlu. Když jimi jsou materiály tvořící stěnu, mohou být simultánně nebo sekvenčně polymerovány k vytvoření stěny mikrokapsle.

Polymery pro použití v rámci vynálezu mohou být použity jako povrchově aktivní činidla nebo/a jako ochranné koloidy při mezifázových polymeračních procesech k vytvoření stabilních emulzí nebo mikrokapslí indukováním polymerace (a reakce v některých případech) složek obsažených v emulzi.

Při jednom typu mezifázového polymeračního nebo kondenzačního procesu se monomery jak v olejové, tak i ve vodné fázi sdruží na rozhraní olej/voda, kde reagují mechanismem kondenzace za vzniku stěny mikrokapsle. To je popsáno například v patentovém dokumentu US 4 280 833.

5

Při jiném typu polymerační reakce, která je obvykle označována jako mezifázová kondenzace in situ, jsou všechny monomery nebo polymery tvořící stěnu obsaženy v diskontinuální fázi. Ta je potom dispergována v kontinuální fázi, která obsahuje povrchové aktivace. Obvykle je v těchto případech diskontinuální fázi olej nebo organická fáze a kontinuální fázi je vodná fáze. Nicméně tvorba emulzí voda/olej není neobvyklá při tomto typu mikrozapouzdřovacího procesu. V každém případě je diskontinuální fáze dispergována jako diskrétní kapičky v kontinuální fázi pomocí emulgace. Mezi oběma fázemi se vytvoří rozhraní. Kondenzace in situ materiálů tvořících stěnu a vytvrzení polymerů na rozhraní mohou být iniciovány zahřátím emulze a regulováním hodnoty pH. Povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu budou reagovat s materiály tvořícími stěnu ještě před polymeračním stupněm nebo během polymeračního stupně. Výsledkem je suspenze mikrokapslí v kontinuální fázi, ve které mají mikrokapsle povrchově aktivní činidlo podle vynálezu vázané na svém povrchu zesítujícími skupinami.

10

15

Kromě použití při mikrozapouzdřovacím procesu jsou povrchově aktivní činidla pro použití v rámci vynálezu vhodná pro stabilizaci emulzí. V rámci dosavadního stavu techniky je velmi dobře známo, že desorpce povrchově aktivního činidla z mezifázového rozhraní může vést k destabilizaci emulze. Kromě toho je známo, že micelizační efekt vede rovněž k redistribuci složek v systému, což může vést k Ostwaldovu zrání a dalším nežádoucím interakcím. Zabudování do diskontinuální fáze (obvykle olejové fáze) malého množství materiálu, který je schopen reakce s polymerními povrchově aktivními činidly podle vynálezu, může mít za následek stabilizaci emulze. Reakce tohoto malého množství materiálu v diskontinuální fázi s povrchově aktivními činidly podle vynálezu má za následek vytvoření emulzních kompozic majících v mezifázovém rozhraní vázaná povrchově aktivní činidla podle vynálezu. Výhodou dosaženou v takových emulzích je omezení nebo úplné potlačení pění v důsledku sníženého obsahu nebo nulového obsahu volného povrchově aktivního činidla. Další výhody mohou spočívat v lepší regulaci velikosti částic a ve zlepšení dlouhodobé stability.

20

25

30

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části. Pokud není výslovně uvedeno jinak, všechny díly a procentická množství jsou hmotnostní díly a hmotnostní procentická množství. Jsou zde použity následující zkratky:

35

AEMA.HCL: 2-aminomethakrylát-hydrochlorid od společnosti Sigma Aldrich;

40

BMA: n-butylnomethakrylát od společnosti Sigma Aldrich;

CX-300: zesítující poly(karbodiimid) od společnosti Avecia NeoResins;

DETA: diethylentriamin od společnosti Sigma-Aldrich;

DMAEMA: 2-(dimethylamino)ethylmethakrylát od společnosti Sigma Aldrich;

45

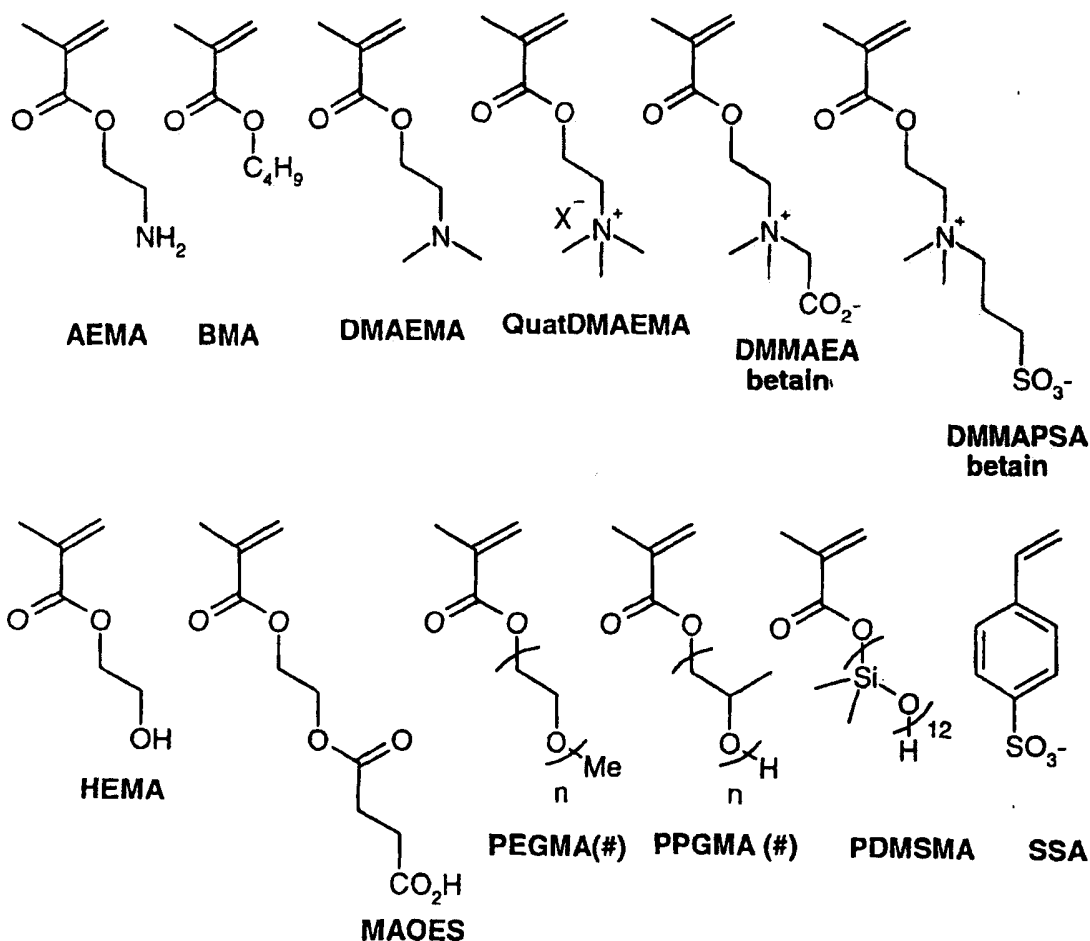
QuatDMAEMA (PP): 2-(trimethylamonium)ethylmethakrylát-jodid nebo -bromid, kde PP znamená, že použitý monomer byl DMAEMA a kvarternizační reakce byla provedena po polymeraci za použití methyljodidu;

DMMAEA betain: kyselina 2-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amoniummethanová (připravená způsobem představující modifikaci způsobu popsaného v literatuře: K. A. Mkrtychyn a kol. Vysokomol. Soedin., B 1977, 19(3), 214-16;

50

DMMAPSA betain: kyselina 3-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)amonium)propylsulfonová od společnosti Sigma Aldrich;

- HDIT: hexan-1,6-diisokyanátbiuretový trimer, Desmodur N3300 od společnosti Bayer;
- HEMA: 2-hydroxyethylmethakrylát od společnosti Sigma Aldrich;
- NaMAA: sodná sůl kyseliny methakrylové od společnosti Sigma Aldrich;
- MAOES: mono-2-(methakryloyloxy)ethylsukcinát od společnosti Polysciences Inc;
- 5 MMA: methylmethakrylát od společnosti Sigma Aldrich;
- PEGMA (#): monomethoxypoly(ethylen glykol)monomethakrylát, kde # znamená střední stupeň polymerace řetězce PEG, od společnosti Polysciences Inc. nebo Laporte Performance Chemicals;
- PCDI: poly(karbodiimid) od společnosti Sigma-Aldrich;
- PDMSA: poly(dimethylsiloxan)monomethakrylát se střední molekulovou hmotností 1000;
- 10 PMPPI: poly(methylen)poly(fenylenisokyanát), Suprasec 5025 od společnosti Huntsman;
- PPGMA(#): poly(propylen glykol)monomethakrylát, kde (#) znamená střední stupeň polymerace řetězce PPG, od společnosti Polyscience Onc nebo Laporte Performance Chemicals;
- SSA: kyselina styren-4-sulfonová od společnosti Sigma Aldrich;
- TDI: roylendiisokyanát (směs izomerů) od společnosti Sigma Aldrich;
- 15 Atlas G5000: poly(ethylenoxid-blok-propylenoxid)ový kopolymer od společnosti Uniqema;
- GLO5: poly(vinylalkohol), Gohsenol od společnosti Nippon Gohsei;
- LIC 0,1: alkylované polyfruktózové povrchově aktivní činidlo od společnosti Inutec;
- Span 80: oleatsorbitanester od společnosti Uniqema;
- Morwet D425: sodná sůl sulfonovaného naftalen-močovinného kondenzačního polymeru od
- 20 společnosti Witco;
- Solvesso 200: alkylované naftalenové rozpouštědlo od společnosti Exxon-Mobile;
- s-Metolachlorid: (S)-2-chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethylacet-o-toluidin);
- Fenpropidin:
- 25 (RS)-1-[3-(4-terc.butylfenyl)-2-methylpropyl]piperidin;
- λ -Cyhalothrin: (RS)- α -kyano(3-fenoxybenzyl) (Z)-(1R)-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluorpropenyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylová t;
- Tefluthrin: 2,3,5,6-tetrafluor-4-methylbenzyl (Z)-(1R)-cis-3-(2-chlor-3,3,3-trifluorprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyklopropankarboxylát.
- 30 Sigma Aldrich, Gillingham, Velká Británie;
- Polyscience Inc, Warrington, PA 18976, USA;
- Laporte Performance Chemicals, Hythe, Velká Británie;
- Bayer, Leverkusen, Německo;
- 35 Avecia NeoResins, Waalwijk, Holandsko;
- Exxon-Mobile, Houston, USA;
- Witco (Crompton Europe), Slough, Velká Británie;
- Uniqema Crop Protection, Gouda, Holandsko; Nippon Gohsei, Osaka, Japonsko.
- 40 Pro ilustraci jsou dále uvedeny struktury výše uvedených monomerů:



5 Příklad 1

Syntéza reaktivních polymerních povrchově aktivních činidel atomově přenosovou radikálovou polymerací (ATPR)

10 Obecný syntézní postup

Při typické polymeraci se monomery v požadovaných molárních poměrech rozpustí ve vhodném rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel. Pro reakce se normálně použije toluen v případě, že všechny složky jsou rozpustné v toluenu. Směsi methanolu a vody (v objemovém poměru 1:1 až 3:1) se použijí pro směsi složek, jakými jsou AEMA.HCl, QuatDMAEMA, DMMAPSA betain a DMMAEA betain, které jsou málo rozpustné v organických rozpouštědlech.

Přidá se vhodný iniciátor. Pro přípravu neionogenních blokových kopolymerů je tímto iniciátorem polymerní makroiniciátor, jako například mono-2-bromisobutyrylmonomethoxypoly-(ethylenglykol) zkráceně uváděný jako PEG-Br(#), kde # znamená množinu ethylenglykolových jednotek, připravený způsobem popsáným v literatuře (Jankova a kol., *Macromolecules*, 1989, 31, 538–541). Pro přípravu roubovaných kopolymerů nebo iontových blokových kopolymerů se jako iniciátor použije monomerní 2-bromisobutyrylester, kterým může být ethyl-2-bromisobutyrylát (EtBiB) nebo jiný monomerní 2-bromisobutyrylester (BiB-R). Množství přidaného iniciátoru závisí na cílové molekulové hmotnosti kopolymeru a vypočte se z následujícího vztahu:

(moly monomeru) / (moly iniciátoru) = stupeň polymerace kopolymeru.

Rovněž se přidává ligand pro tvorbu in situ mědného komplexu. Tímto ligandem je obvykle 2,2'-bipyridin (PBY) pro polymeraci ve směsích methanolu a vody a N-n-propyl-2-pyridylmethanimin (PPMA), připravený způsobem popsaným v literatuře (Haddleton a kol., *Macromolecules*, 1997, 30, 2190–2193), pro polymerace v toluenu.

5

Roztok se zbaví kyslíku probubláváním plynným dusíkem po dobu 15 až 30 minut a potom se zavede do Schlenkovy trubice, do které byla předložena příslušná mědná sůl k vytvoření mediátorového komplexu, a trubice se propláchne dusíkem. Uvedenou mědnou solí je normálně bromid mědný ale také někdy chlorid mědný. Chlorid mědný se použije v případě, že je žádoucí rychlejší průběh polymerace. Reakce se provádí pod dusíkovou atmosférou při regulované teplotě mezi 25 a 90 °C po dobu 3 až 24 hodin. Průběh reakce se sleduje ¹H-NMR-spektroskopií. V případě iontových blokových kopolymerů se přidává druhý monomer nebo směs komonomerů k vytvoření druhého bloku, když konverze první monomerní šarže překročila 80 %. Pro ukončení polymerace se trubice otevře vůči atmosféře, čímž se reakce přeruší a polymerní roztok se přečistí jednou z dále uvedených technik:

15

(i) v případě reakce provedené v toluenu se polymerní roztok zředí dalším podílem toluenu, ochladí a zfiltruje za účelem odstranění nerozpuštěného materiálu; v tomto stádiu se polymerní roztok případně převede přes krátký sloupec aktivovaného bazického oxidu uhličitého, načež se produkt izoluje selektivním srážením v hexanu a vysuší za vakua při teplotě mezi 20 a 70 °C;

20

(ii) v případě reakce provedené ve směsi methanolu a vody se rozpouštědla odstraní lyofilizací nebo odpařením v rotační odparce; polymer se potom rozpustí v toluenu, THF nebo dichlormethanu a roztok se zfiltruje za účelem odstranění pevného podílu, načež se roztok izoluje selektivním srážením v hexanu a vysuší za vakua při teplotě mezi 20 a 70 °C;

25

(iii) v případě reakce vyžadující post-polymerační kvarternizaci DMAEMA se reakční produkt zředí toluenem, ochladí a zfiltruje za účelem odstranění nerozpustného materiálu, načež se rozpouštědlo odstraní za vakua; polymer se rozpustí v tetrahydrofuranu a pod dusíkovou atmosférou se přidá 20% přebytek jodmethanu vůči terciárním aminoskupinám; roztok se potom míchá pod dusíkovou atmosférou při teplotě 20 °C po dobu 16 až 20 hodin, načež se polymer izoluje selektivním srážením v hexanu. Polymer se potom dále přečistí Soxhletovou extrakcí hexanem po dobu 24 hodin, načež se vysuší za vakua při teplotě 50 °C.

30

35

Výše uvedený obecný postup se použije pro přípravu polymerních povrchově aktivních činidel detailně uvedených v následující tabulce 1, kde:

příklady 1a až 1g ilustrují hydroxylové a hydroxylové plus karboxylové hřebenové kopolymery;

příklady 2a až 2i ilustrují aminové a aminové plus karboxylové hřebenové kopolymery;

40

příklady 3a až 3c ilustrují karboxylové hřebenové kopolymery a

příklady 4a až 4d ilustrují hydroxyl-obsahující blokové kopolymery.

Tabulka 1 - Příklady reaktivních povrchově aktivních činidel

Příklad č.	Struktura	Monomery/mol. %	Iniciátor	ligand	Sůl mědi	Rozpouštěč- lo	Teplota (°C)	Cílová M_n (Da)
Hřebenové kopolymerní povrchově aktivní činidla obsahující hydroxyl								
1a	kationtový/ne- ionogenní hřeben	MMA	73.	EBIB	PPMA	Toluen	70	20000
		HEMA	5					
		QuatDMAEMA	10					
		(PP)	10					
		PEGMA(23)	6.5					
1b	Kationtový/ne- ionogenní hřeben	MMA	60	BiB-R	BPY	Methanol	20	16000
		HEMA	24			75% Voda		
		QuatDMAEMA	6			25%		
		PEGMA(39)	10					
1c	Zwitterionový/ neionogenní hřeben	MMA	60	BiB-R	BPY	Methanol	20	16000
		HEMA	24			75% Voda		
		DMMAPSA	6			25%		
		betain	10					
		PEGMA(39)						

Id	aniontový/ne- ionogenní hřeben	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000
		HEMA	24						
		SSA	6						
		PEGMA(39)	10						
Ie	aniontový/ne- ionogenní hřeben	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000
		HEMA	24						
		NaMAA	6						
		PEGMA(39)	10						
If	aniontový/ne- ionogenní hřeben	PDMSMA	13	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000
		HEMA	53						
		SSA	13						
		PEGMA(39)	21						
Ig	Aniontový/ne- ionogenní hřeben	MMA	40	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 35%	20	1600
		BMA	20						
		HEMA	24						
		SSA	6						
		PEGMA (39)	10						

Hřebenová kopolymerní povrchově aktivní činidla obsahující amin										
2a	Neionogenní hřeben	MMA AEMA.HCl PEGMA (9)	71 10 19	EtBiB	BPY	CuBr	Methanol 65% Voda 35%	50	20000	
2b	kationtový/ neionogenní hřeben	MMA AEMA.HCl QuatDMAEMA PEGMA(39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000	
2c	kationtový/ neionogenní hřeben	MMA AEMA.HCl QuatDMAEMA PEGMA(23)	65 15 10 10	EtBiB	BPY	CuBr	Methanol 65% Voda 35%	50	20000	
2d	Zwitterionový/ neionogenní hřeben	MMA AEMA.HCl DMMAFSA betain PEGMA(39)	60 24 6 10	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000	

2e	Aniontový/ neionogenní hřeben	MMA	74.	EtBiB	BPY	CuCl	Methanol 60% Voda 40%	50	22000
		AEMA.HCl	7						
		MAOES	8.3						
		PEGMA(23)	11.						
			4						
			5.6						
2f	Aniontový/ neionogenní hřeben	MMA	65	EtBiB	BPY	CuBr	Methanol 65% Voda 35%	50	20000
		AEMA.HCl	13						
		MAOES	12						
		PEGMA(23)	10						
2g	Aniontový/ neionogenní hřeben	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		NaMAA	6						
		PEGMA(39)	10						
2h	Aniontový/ neionogenní hřeben	MMA	60	BiB-R	BPY	CuBr	Methanol 55% Voda 45%	20	16000
		AEMA.HCl	24						
		SSA	6						
		PEGMA(39)	10						

2i	Aniontový/ neionogenní hřeben	MMA AEMA.HCl SSA PEGMA(39)	54 24 12 10	BiB- R	BPY	CuBr	Methanol 65% Voda 35%	20	16000
Bloková a hřebenová kopolymerní povrchově aktivní činidla obsahující kyselinu karboxylovou									
3a	Neionogenní dvojblok	MMA MAOES	80 20	PEG- Br (45)	PPM A	CuCl	Toluen	90	6000
3b	Neionogenní hřeben	MMA MAOES PEGMA(9)	75 10 15	EtBi B	PPM A	CuCl	Toluen	70	20000
3c	Aniontový/ neionogenní hřeben	MMA NaMAA SSA PEGMA(39)	60 24 6 10	BiB- R	BPY	CuBr	Methanol 55% Voda 45%	20	16000

Bloková a hřebenová kopolymerní povrchově aktivní činidla obsahující hydroxyly									
4a	Zwitterionový/ neionogenní hřeben	MMA DMAEA betain PEGMA(39)	58 32 10	BiB- R	BPY	CuBr	Methanol 75% Voda 25%	20	16000
4b	Neionogenní dvojblok	MMA HEMA	90 10	PEG- Br (45)	PPM A	CuBr	Toluen	90	4000
4c	Neionogenní hřeben	PPGMA(6.5) PEGMA(39)	83 17	PEG- Br (7)	BPY	CuBr	Methanol 7 5% 25%	20	21000
4d	Kationtový dvojblok	MMA HEMA QuatDMAEMA (PP)	90 10 100 ^(b)	EtBi B	PPM A	CuCl	Toluen	90	7000

Ve sloupci 2 tabulky („Struktura“) se

- 5 (i) neionogenní dvojblok vztahuje k blokovému kopolymeru AB, ve kterém je jedním blokem monomethoxypoly(ethylenglykol) a druhým blokem je methakrylový kopolymer obsahující latentní reaktivní skupiny;

- (ii) neionogenní hřeben se vztahuje k hřebenovému kopolymeru, ve kterém jsou odvětvenými řetězci monomethoxypoly(ethylenglykol) a základním řetězcem je methakrylový kopolymer obsahující latentní reaktivní skupiny;
- 5 (iii) aniontový/neionogenní, kationtový/neionogenní a zwitterionový/neionogenní hřeben se vztahuje k hřebenovým kopolymerům, ve kterých jsou odvětvenými řetězci monomethoxypoly(ethylenglykol) a základními řetězci methakrylové kopolymery obsahující latentní reaktivní skupiny a monomerní jednotky, které jsou aniontové, kationtové nebo zwitterionové při relevantním pH.

10

V příkladu 4d byl přidán DMAEMA pro vytvoření druhého bloku potom, co bylo dosaženo vysoké konverze první komonomerní směsi, a terciární aminové skupiny byly následně kvarternizovány methyljodidem.

15

Příklady 5a až 6l

20

Následující příklady slouží k demonstrování toho, že reaktivní polymerní povrchově aktivní činidla mohou být zesíťeny na rozhraní olej/voda za použití isokyanátů a karbodiimidů za účelem přípravy stabilních emulzí.

Příklady 5a až 5k

25

Isokyanátová metoda

30

Reaktivní polymerací povrchově aktivní činidla byla použita k emulgování s vodou nemísitelné fáze obsahující malé množství hydrofobního multifunkčního isokyanátu, jakým je PMPPI nebo HDIT. V případě, že je to nezbytné, pH emulze se nastaví na hodnotu 7 až 9 a emulze se míchá po dobu 1 až 24 hodin při teplotě mezi 20 a 50 °C za účelem proběhnutí zesíťení.

Příklady 6a až 6l

35

Karbodiimidová metoda

40

Reaktivní polymerní povrchově aktivní činidla obsahující skupiny kyseliny karboxylové se použijí při pH vyšším než 7 k emulgování s vodou nemísitelné fáze obsahující malé množství multifunkčního karbodiimidu, jakým je CX-300 nebo PCDI. pH emulze se potom nastaví na hodnotu nižší než 3 a emulze se míchá po dobu 1 až 24 hodin při teplotě 20 °C za účelem proběhnutí zesíťení.

45

Emulgování se provede za použití rotor–statorového míchacího zařízení s vysokým střížným účinkem, jakým jsou například zařízení vyráběná firmou Silverson and Ystral. Velikost kapiček emulze se významně nemění v průběhu zesíťující reakce. Při pozorování optickým mikroskopem je možné vidět povrchovou strukturu na emulzních kapičkách, přičemž některé z kapiček mají n esférický tvar. V závislosti na použitém množství zesíťovacího činidla a reaktivním polymerním povrchově aktivním činidlem většina emulzních částic se shlukuje po vysušení způsobem, který je obdobný se způsobem shlukování částic emulze připravené bez zesíťovacích povrchově aktivních činidel.

50

Detailní údaje jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Polymerní povrchově aktivní činidlo (RPS) Příklad č.	Příklad	Zesítující činidlo	Vnitřní fáze	Objem vnější fáze (%)	RPS (% hm. k oleji)	Zesítující činidlo (% hm. k oleji)	Obj. medían velikosti částic (µm)	
							EW	X-
2g	5a	PMPPi	Solvesso 200	50	4	4	4.2	4.1
2f	5b	PMPPi	Solvesso 200	50	4	4	3.9	3.8
2f	5c	PMPPi	Solvesso 200	50	2	4	4.5	4.8
2f	5d	PMPPi	Solvesso 200	50	1	4	5.1	5.5
2f	5e	PMPPi	s- Metolachlor	50	4	4	7.3	7.3
2f	5f	PMPPi	s- Metolachlor	50	1	4	6.9	7.2
2f	5g	HDIT	Fenpropidin	50	4	4	8.1	8.0
2f	5h	HDIT	Fenpropidin	50	4	2	9.9	9.7
2f	5i	HDIT	Fenpropidin	50	2	4	9.7	9.8
2f	5j	HDIT	Fenpropidin	50	2	2	9.7	10.1
2f	5k	HDIT	Fenpropidin	50	1	1	17.7	17.9

3a	6a	CX 300	Solvevso 200	40			4	2	5.4	5.4
3b	6b	CX 300	Solvevso 200	40			4	2	5.7	6.2
3b	6c	CX 300	Solvevso 200	40			4	4	4.1	4.6
2g	6d	CX 300	Solvevso 200	40			4	2	5.7	5.8
1e	6e	CX 300	Solvevso 200	50			4	4	3.3	3.2
2g	6f	CX 300	Solvevso 200	50			4	4	3.7	3.6
2f	6g	CX 300	Solvevso 200	50			4	4	4.2	4.0
2f	6h	CX 300	Solvevso 200	50			2	4	4.9	4.7
2f	6i	CX 300	Solvevso 200	50			1	4	5.3	5.5
2f	6j	CX 300	s- Metolachlor	50			4	4	7.4	7.3
2f	6k	CX 300	s- Metolachlor	50			1	4	3.6	4.0
2f	6l	CX 300	λ- cyhalothrin/ solvevso 200 (1:1)	50			1	2	7.8	8.1

Příklad 7

5

Příklady 7 a 8 ilustrují skutečnost, že emulze využívající zesítěné polymery podle vynálezu jsou odolnější vůči koalescenci, když vločkují, než emulze, u kterých nejsou povrchově aktivní činidla zesítěna, a v některých případech mohou být redispersgovány do jejich původního stavu.

10

Vodná emulze s pH 7 a 50% objemem vnitřní fáze se připraví z s-metolachloru smíšeného s 2 % CX-300 za použití polymerního povrchově aktivního činidla z příkladu 2f ve hmotnostní koncentraci 1 % vzhledem k olejové fázi. Polymer je zesítěn snížením pH emulze na hodnotu nižší než 3 a mícháním po dobu 3 hodin při teplotě 20 °C. Tato emulze byla porovnána s kontrolními

vzorky, které byly získány se stejným polymerním povrchově aktivním činidlem, které nebylo zesítěno a s Atlas G5000 nebo GLO5 při stejném obsahu povrchově aktivního činidla, jaký byl použit u první emulze.

5 Emulze byly zředěny k dosažení 5% objemu vnitřní fáze v roztoku síranu sodného k získání 0,7 mol/l soli v kontinuální fázi. Po odstavení na dobu 30 minut se všechny emulze vyvločkovaly. Emulze získaná za použití zesítěného polymeru podle vynálezu, Atlas G5000 a GLO5 sedimentovala ve formě flokulovaných kapiček, zatímco emulze získaná za použití odpovídajícího polymeru a nezesítěná sedimentovala a začalo u ní docházet ke koalescenci. V každém případě
10 byl supernatant nad sedimentem odstraněn a nahrazen deionizovanou vodou za účelem simulování zředění do velkého nadbytku vody. Vzorky byly potom velmi intenzivně ručně protřepány po dobu jedné minuty a emulze byly pozorovány optickým mikroskopem. Emulze získaná za použití odpovídajícího polymeru a nezesítěná se již po koalescenci nereemulgovala a emulze získaná za použití látky GLO5 nedeflokulovala uspokojivým způsobem. U emulze získané za použití látky
15 Atlas G5000 došlo k významnému zvětšení velikosti kapiček a emulze byla ještě částečně flokulovaná. Na rozdíl od toho u emulze získané za použití zesítěného polymeru podle vynálezu došlo ke snadnému redispergování a nedošlo u ní k významné změně velikosti kapiček.

20 Příklad 8

Vodná emulze s hodnotou pH 7 a 50% objemem vnitřní fáze se připraví z roztoku lambda-cyhalothrinu a produktu Solvesso 200 (1:1) smíšených s 1 % CX-300 za použití polymerního povrchově aktivního činidla z příkladu 2f ve hmotnostním množství 1 %, vztaženo na olejovou fázi.

25 Polymerní povrchově aktivní činidlo bylo zesítěno snížením pH emulze na hodnotu nižší než 3 a mícháním po dobu 3 hodin při teplotě 20 °C. Tato emulze byla porovnána s kontrolními vzorky získané za použití stejného polymerního povrchově aktivního činidla, které nebylo zesítěno, a s produkty Atlas G5000 nebo GLO5 při stejné koncentraci povrchově aktivního činidla, jaká byla použita u první emulze.

Emulze se zředí na 5% objem vnitřní fáze v roztoku síranu sodného k získání 0,1 mol/l soli v kontinuální fázi a zahřívá na teplotu 50 °C po dobu 30 minut bez míchání, přičemž po uplynutí této doby došlo k vyvločkování všech emulzí. Emulze získané za použití zesítěného polymerního povrchově aktivního činidla a produktů Atlas G5000 a GLO5 sedimentovaly ve formě flokulovaných kapiček, zatímco emulze získaná za použití odpovídajícího polymerního povrchově aktivního činidla a nezesítěná sedimentovala a začalo u ní docházet ke koalescenci. U všech vzorků byl odstraněn supernatant nad sedimentem a tento supernatant byl nahrazen deionizovanou vodou s cílem simulovat zředění ve velkém nadbytku vody. Vzorky se potom intenzivně ručně protřepají po dobu jedné minuty a emulze se pozorují optickým mikroskopem. U emulze získané za použití odpovídajícího polymerního povrchově aktivního činidla a nezesítěné nedošlo po koalescenci k reemulgování a emulze získané za použití produktů Atlas G5000 a GLO5 nedeflokulovaly uspokojivým způsobem. Na rozdíl od toho u emulze získané za použití zesítěného polymerního povrchově aktivního činidla došlo k započítání redispergace a bylo potřeba dalších 10 minut třepání, aby se u této disperze dosáhlo redispergování na kapičky. U této emulze nedošlo k významnému zvětšení velikosti kapiček.

Příklad 9

50 Příklady 9 a 10 demonstrují skutečnost, že emulze využívající zesítěné polymery podle vynálezu mají příznivé chování při formulování suspoemulzí v důsledku zlepšené stability a sníženého počtu různých potřebných povrchově aktivních činidel ve srovnání s emulzemi, jejich povrchově aktivní činidla nejsou zesítěna.

55

Vodná emulze s 50% objemem vnitřní fáze se připraví z fenpropidinu smíšeného s 1 % hmotnosti produktu HDIT za použití polymerního povrchově aktivního činidla z příkladu 2f ve hmotnostní koncentraci 1 %, vztaženo na olejovou fázi. Polymerní povrchově aktivní činidlo bylo zesítěno
 5 mícháním emulze při teplotě 50 °C po dobu 3 hodin. Připraví se směs emulze se zesítěným polymerním povrchově aktivním činidlem a suspenzního koncentrátu picoxystrobinu (dispergovaného v produktu Morwet D425) k získání suspoemulze obsahující 25 % (hmotn./hmotn.) fenpropidinu a 10 % (hmotn./hmotn.) picoxystrobinu. Tato formulace nevykazuje žádné příznaky růstu krystalů picoxystrobinu v průběhu 14 denního teplotně cyklovaného skladování (20 až 40 °C) na
 10 rozdíl od obdobné suspoemulze, ve které byl fenpropidin emulgován za použití produktů LIC 0,1 a Span 80, a ve které picoxystrobinové částice v průběhu 14 denního cyklovaného skladování rostly z nepravidelných mletých částic na velké destičkovité krystaly.

Příklad 10

15 Připraví se vodná emulze s hodnotou pH nižší než 7 a s 50% objemem vnitřní fáze z metolachlorového produktu tvořeného 88 % s-metolachloru a 12 % metolachloru smíšeného s 1 % CX-300 za použití polymerního povrchově aktivního činidla z příkladu 2f v množství 4 % hmotnosti, vztaženo na olejovou fázi. Polymerní povrchově aktivní činidlo bylo zesítěno snížením pH emulze
 20 na hodnotu nižší než 3 a mícháním po dobu 3 hodin při teplotě 20 °C.

Emulze se smísí se suspenzním koncentrátem měď-mesotriionu, který byl dispergován za použití stejného polymerního povrchově aktivního činidla, jaké bylo použito pro emulzi, k získání suspoemulze obsahující 20 % hmotnosti měď-mesotriionu a 25 % hmotnosti s-metolachloru. Tato
 25 suspoemulze se třepe po dobu 12 hodin beze změny stability na rozdíl od obdobné suspoemulze formulované s emulzí s nezesítěným povrchově aktivním činidlem, u které dochází k významné heteroflokulaci s-metolachlorových a měď-mesotriionových částic.

30 Příklady 11a až 11az

Následující příklady slouží k demonstrování toho, že reaktivní polymerní povrchově aktivní činidla podle vynálezu mohou být použita pro přípravu polymočovinových mikrokapslí za použití
 35 níže popsaného postupu in situ a dvoufázového níže popsaného postupu. Konkrétní hodnoty jsou uvedeny v dále zařazené tabulce 3.

Příprava emulze

U postupu in situ nebo dvoufázového postupu je prvním stupněm příprava emulze sestávající
 40 z hydrofobní olejové fáze a mající typicky objem vnitřní fáze pohybující se mezi 25 a 50 %. Vnitřní fáze obsahuje 10 % hmotnosti směsi TDI a PMPPi v předem stanovených poměrech pohybujících se mezi 3:1 a 1:1. Organická fáze se smísí za použití vysokostřížného mixéru komerčně dostupného u společnosti Silverson nebo Ystral s vodnou fází obsahující typicky 1 až 4 %
 45 hmotnosti, vztaženo na vnitřní fázi, reaktivního polymerního povrchově aktivního činidla rozpuštěného v deionizované vodě.

Příprava mikrokapslí

50 Mikrokapsle byly připraveny z uvedené emulze buď postupem in situ, nebo dvoufázovým postupem.

Postup in situ

55 Emulze se zahřívá na teplotu 50 °C přibližně po dobu 3 hodin za mírného míchání, které se realizuje buď za použití lopatkového míchadla, nebo otáčením reakční nádoby. Určitý podíl isokyaná-

ových skupin se hydrolyzuje na emulzním rozhraní olej–voda za vzniku aminových skupin, které rychle reagují s nehydrolyzovaným isokyanátem za vzniku stěn mikrokapslí.

Dvoufázový postup

5

10% (hmotn./hmotn.) vodný roztok diethylentriaminu (DETA se po kapkách přidá za mírného míchání při teplotě místnosti k výše uvedené emulzi. Množství přidaného DETA odpovídá ekvimolárnímu počtu aminových skupin k isokyanátovým skupinám. DETA difunduje skrze vodnou fázi do olejových kapiček, kde reaguje na mezifázovém rozhraní s isokyanátovými skupinami za vzniku stěn mikrokapslí.

10

Tabulka 3 Detailní údaje o mikrokapslích připravených za použití polymerních povrchově aktivních činidel podle vynálezu

Reaktivní	Polymerní povrchově aktivní činidlo (PS) z příkladu č.	Příklad	Způsob	Obj.medían PSD (μm)	Vnitřní fáze (%hmotn.k oleji)	PS (% hmot.k oleji)	TDI: PMPPI	Pozorování
HEMA	1a	11a	dvoufázový	EW 7.5 CS	40	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	1a	11b	<i>In-situ</i>	4.6 9.3	25	4	3:1	středně flukulováno, silné kapsle
HEMA	1b	11c	dvoufázový	4.0 4.5	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	1c	11d	dvoufázový	3.8 4.2	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	1d	11e	dvoufázový	3.7 4.0	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	1e	11f	dvoufázový	10. 1 10.3	25	4	3:1	středně flukulováno, silné kapsle
HEMA	1f	11g	<i>In-situ</i>	6.6 6.6	25	4	3:1	neflokulované kapsle

HEMA	1f	11h	dvoufá- zový	6.6	6.7	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	4d	11i	<i>In-situ</i>	0.4	0.5	40 ^e	4	1:3	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	4d	11j	<i>In-situ</i>	8.4	8.3	40	4	0:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	4d	11k	dvoufá- zový	8.4	8.4	40	4	0:1	neflokulováno, silné kapsle
HEMA	4d	11l	<i>In-situ</i>	14.5	14.5	25 ^b	4	1:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2b	11m	dvoufá- zový	5.7	6.0	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2c	11n	dvoufá- zový	6.4	6.2	40	4	0:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2c	11o	dvoufá- zový	0.4	0.4	40	6	0:1	10% hmotn. lambda-cyhalothrin neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2d	11p	<i>In-situ</i>	5.7	7.1	25	4	3:1	neflokulované kapsle
AEMA	2d	11q	dvoufá- zový	5.7	5.8	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2e	11r	dvoufá- zový	5.7		25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle

AEMA	2e	11s	dvoufázový		25	4	0:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2e	11t	dvoufázový	4.3	40	4	0:1	10% hmotn. lambda-cyhalothrin neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2e	11u	dvoufázový	0.4	40	6	0:1	10% hmotn. lambda-cyhalothrin neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2g	11v	dvoufázový		25	4	0:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2h	11w	dvoufázový	4.7	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2i	11x	<i>In-situ</i>	6.5	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2i	11y	dvoufázový	6.5	25	4	3:1	neflokulováno, silné kapsle
AEMA	2i	11z	<i>In-situ</i>	5.1	40	4	3:1	neflokulované kapsle

Ve sloupci „Pozorování“ tabulky 3:

- 5 (i) termín „neflokulováno“ popisuje kapslovou suspenzi, u které se méně než 1 % kapslí považuje za kapsle ve flokulované formě v případě, že je kapslová suspenze pozorována optickým mikroskopem, zatímco termín „středně flokulováno“ popisuje kapslovou suspenzi, ve které je méně než 50 % kapslí považováno za kapsle ve flokulovaném stavu a flokulované shluky neobsahují více než 20 kapslí;
- 10 (ii) výraz „silné kapsle“ popisuje mikrokapsle, které zachovávají tvar bez deformace nebo roztržení v případě, kdy je vzorek suspenze vysušen na vzduchu při teplotě místnosti;
- (iii) poznámka (b) v příkladu 111 znamená, že vnitřní fázi je 63% (hmotn./hmotn.) roztok λ -cyhalothrinu v produktu Solvesso 200;
- 15 (iv) poznámka (c) v příkladu 11i znamená, že vnitřní fázi je 63% (hmotn./hmotn.) roztok produktu Tefluthrin v produktu Solvesso 200.

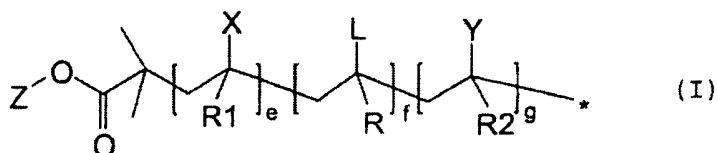
20

PATENTOVÉ NÁROKY

25 1. Způsob výroby emulze olej–ve–vodě mající olejovou diskontinuální fázi a vodnou kontinuální fázi, **v y z n a ě n ý t í m**, že tento způsob obsahuje zesítující reakční krok mezi

(i) polymerním stabilizátorem vzorce I, který je náhodným roubovaným kopolymerem nebo blokovým kopolymerem a který obsahuje množinu vinylových monomerů, které nesestávají výlučně z vinylových esterů nebo z jejich hydrolyzovaných produktů, a který je rozpustný nebo dispergovatelný v kontinuální fázi

30



35 kde Z znamená methoxy–polyethylenglykolovou skupinu; R1, R a R2 znamenají nezávisle H nebo methyl; X znamená hydrofilní zbytek; L znamená zbytek obsahující zesítující skupinu schopnou podstoupit zesítující nukleofilní nebo kondenzační reakci na rozhraní dispergované a kontinuální fáze uvedené emulze, přičemž uvedená zesítující skupina je zvolena z –OH; –NHA, kde A znamená vodík nebo C₁–C₄ alkyl; a –COOH nebo sůl této skupiny; Y znamená hydrofobní zbytek; hodnota e je od 0,005 do 0,33; hodnota f je od 0,05 do 0,4; a hodnota g je od 0,1 do 0,9; a

40

(ii) jednou nebo více látkami rozpuštěnými v kapalně diskontinuální olejové fázi, které reagují se zesítující skupinou nesenou na zbytku L; s výhradou, že když je zesítující skupinou nesenou na zbytku L kyselá reaktivní skupina, má látka (ii) jako její odpovídající reaktivní skupinu isokyanát, aziridin nebo karbodiimid.

45

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že v polymerním stabilizátoru vzorce I:

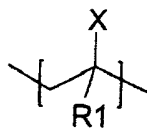
50 (i) R1 znamená vodík nebo methyl a X nese hydrofilní zbytek zvolený ze souboru zahrnujícího –SO₃^{''}; polyethylenglykol případně koncově uzavřený C₁–C₄ alkylem; –COOH nebo sůl této skupiny; karboxybetain, sulfobetain; kvartérní amoniovou sůl –N⁺R³₃C⁻, kde R³ znamená H nebo C₁–C₄ alkyl; a –CH₂CH₂OH; nebo R1 znamená vodík a X znamená fenyl substituovaný

hydrofilním zbytkem zvoleným ze souboru zahrnujícího $-\text{SO}_3^-$; polyethylenglykol případně koncově ukončený $\text{C}_1\text{-CH}$ alkylem; $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; karboxybetain, sulfobetain; kvartérní amoniovou sůl $-\text{N}^+\text{R}^3_3\text{C}^-$, kde R^3 znamená H nebo $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

- 5 (ii) R znamená vodík nebo methyl a L nese zesíťující skupinu zvolenou z $-\text{OH}$; $-\text{NHA}$, kde A znamená vodík nebo $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; a $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; nebo R znamená vodík a X znamená fenyl substituovaný zesíťující skupinou zvolenou z $-\text{OH}$; $-\text{NHA}$, kde A znamená vodík nebo $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; a $-\text{COOH}$ nebo sůl této skupiny; a
- 10 (iii) R2 znamená vodík nebo methyl; a Y nese hydrofobní zbytek zvolený ze souboru zahrnujícího $-\text{CO-O-(Si(CH}_3)_2\text{O-)}_n$, kde n znamená 3 až 20; $-\text{CO-O-propylenglykol}$; $-\text{CO-O-A}$, kde A znamená $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, alkylycykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu; a $-\text{CONHB}$, kde B znamená $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinu; nebo R2 znamená vodík a X znamená fenyl substituovaný hydrofobním zbytkem zvoleným
- 15 $-\text{CO-O-(Si(CH}_3)_2\text{O-)}_n$, kde n znamená 3 až 20; $-\text{CO-O-propylenglykol}$; $-\text{CO-O-A}$, kde A znamená $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, alkylycykloalkylovou skupinu, aralkylovou skupinu nebo alkylarylovou skupinu; a $-\text{CONHB}$, kde B znamená $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkylovou skupinu.

20 3. Způsob podle nároku 2, vyznačený tím, že v polymerním stabilizátoru vzorce I:

(i) skupina



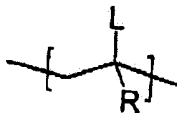
25

je odvozena od jednoho nebo více monomerů zvolených ze souboru zahrnujícího kyselinu 2-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)ammonium)ethanovou, 2-(trimethylammonium)ethylmethakrylátovou sůl, kyselinu 3-(N,N-dimethyl-N-(2-methakryloxyethyl)ammonium)propylsulfonovou, sodnou sůl kyseliny methakrylové, mono-2-(methakryloyloxy)ethylsukcinát, mono-

30 methoxypoly(ethylenglykol)monomethakrylát, kyselinu styren-4-sulfonovou, 4-vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, 2-N-morfolinoethyl-2-methakryloxyethylfosfonát-methakrylát a kyselinu 2-akrylamido-2-methylpropansulfonovou;

(ii) skupina

35



je odvozena od jednoho nebo více monomerů zvolených ze souboru zahrnujícího 2-aminoethylmethakrylát, 2-hydroxyethylmethakrylát, sodnou sůl kyseliny methakrylové, mono-2-

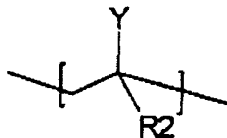
40 (methakryloyloxy)ethylsukcinát, poly(propylenglykol)monomethakrylát, 2-methoxy-4-vinylfenol, 4-vinylbenzylalkohol, 4-vinylfenol, 2,6-dihydroxymethyl-4-methoxystyren, 3,5-dimethoxy-4-hydroxystyren, 2-hydroxy-3-methakryloxypropyltrimethylammoniumchlorid, 3-chlor-2-hydroxypropylmethakrylát, 3-hydroxypropylmethakrylát, 2-hydroxy-3-fenoxypropylmethakrylát, diethylenglykolmono-methakrylát, 2,3-dihydroxypropylmethakrylát, 2-methakryloxyethylglukosid, sorbitolmethakrylát, kaprolakton-2-methakryloxyethylester, 4-hydroxy-

45 butylmethakrylát, 2-hydroxypropylmethakrylát, 4-aminostyren, 2-(isopropylamino)ethylstyren, kyselinu 4-N-(vinylbenzyl)aminomáselnou, 3-(N-styrylmethyl-2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilan-hydrochlorid, N-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyltriethoxy-

silan, kyselinu 4-vinylbenzoovou, kyselinu 4-((3-methakryloxy)propoxy)benzoovou a mono-(2-(methakryloxy)ethyl)ftalát; a

(iii) skupina

5



je odvozena od jednoho nebo více z následujících monomerů: methylmethakrylát, poly(dimethylsiloxan)monomethakrylát, monomethoxypoly(propylenglykol)monomethakrylát, vinylestery, vinylhalogeny, styren a případně substituované styreny.

10

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **v y z n a ě n ý t í m**, že

15

(a) když je zesíťující skupinou ve zbytku L hydroxyl nebo thiol, potom je látka (ii), která reaguje s funkčními skupinami, di- nebo výše-funkční a je jí isokyanát, ester nebo epoxid; nebo

(b) když je zesíťující skupinou ve zbytku L amino, potom je látka (ii), která reaguje s funkčními skupinami, di- nebo výše-funkční a je jí isokyanát, acetoacetoxy, aldehyd, akrylát, vinylsulfon nebo epoxid.

20

5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a ě n ý t í m**, že isokyanát je zvolen ze souboru zahrnujícího tolylendiisokyanát a jeho izomery, fenylendiisokyanát a jeho izomery, bifenylendiisokyanáty a jejich izomery a deriváty, polymethylenpolyfenylenisokyanáty, hexamethylendiisokyanát a jeho trimery a isoforondiisokyanát.

25

6. Způsob výroby mikrokapslí, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje způsob podle některého z nároků 1 až 3, při kterém je látkou (ii) rozpuštěnou v kapalně diskontinuální fázi monomer nebo předpolymer schopný podstoupit reakci k vytvoření mikrokapslové plášťové stěny.

30

7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a ě n ý t í m**, že monomer nebo předpolymer je zvolen ze souboru zahrnujícího aromatické diisokyanáty, aromatické polyisokyanáty a případně etherifikované močovino-formaldehydové předpolymery.

35

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **v y z n a ě n ý t í m**, že polymerní stabilizátor tvoří 0,5 až 8 procent hmotnosti diskontinuální fáze, kterou stabilizuje.

9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a ě n ý t í m**, že polymerní stabilizátor tvoří 1 až 4 procenta hmotnosti diskontinuální fáze, kterou stabilizuje.

40

10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **v y z n a ě n ý t í m**, že kapalná diskontinuální fáze má v sobě rozpuštěnou nebo dispergovanou agrochemicky aktivní látku.

45

11. Způsob podle nároku 10, **v y z n a ě n ý t í m**, že vodná kontinuální fáze obsahuje suspenzi druhé agrochemicky účinné látky.

50

Konec dokumentu
