



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113855** (13) **C2**  
(51) МПК (2017.01)  
**C08L 53/00**  
**C09D 153/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2014 00800</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Малквін Патрік Джозеф (GB), Томсон Найл Рей (GB), Біггс Саймон Річард (GB), Шаньє Неллі (FR/BE), Дюбуа Матьє Едмонд Рене (FR/GB), Саркер Продіп (GB), Скенлон Шейн (IE/GB)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>03.07.2012</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>СІНГЕНТА ЛІМІТЕД, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford Surrey GU2 7YH, United Kingdom (GB)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>27.03.2017</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>1111439.4</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>US 2010/323884 A1, 23.12.2010 DAVID S. GERMACK ET AL, "Influence of the structure of nanoscopic building blocks on the assembly of micropatterned surfaces", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 44, no. 17, 1 September 2006 (2006-09-01), pages 5218 - 5228 LIXIN SONG ET AL, "One-step synthesis of titania nanoparticles from PS-P4VP diblock copolymer solution", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 18, no. 13, 4 April 2007 (2007-04-04), page 135605 US 2010/103524 A1, 29.04.2010 EP 1 760 527 A1, 07.03.2007 WO 2010/038046 A1, 08.04.2010</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>04.07.2011</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>GB</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>10.06.2014, Бюл.№ 11</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>27.03.2017, Бюл.№ 6</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/EP2012/062943, 03.07.2012</b>		

## (54) СКЛАД

### (57) Реферат:

Даний винахід належить до способу нанесення покриття з міцел, що містять АВ-блок-співполімер, який включає етапи обробки поверхні неполярною рідиною, що містить міцели, а також до поверхонь із покриттям з таких міцел.

UA 113855 C2



Даний винахід відноситься до застосування міцел на основі АВ-диблок-співполімерів, диспергованих у неполярному рідкому середовищі, у якості гідрофобних засобів для обробки поверхонь. Більш конкретно, даний винахід відноситься до нового застосування міцел на основі АВ-диблок-співполімерів, диспергованих у неполярному рідкому середовищі, та застосування їх композицій, які самозбираються в агрегатні структури в підходящому середовищі, а також способу, що підходить для здійснення обробки поверхні із застосуванням цих композицій, який забезпечує функціональні переваги, пов'язані з гідрофобними поверхневими обробками, такі як жиротривалі та/або водовідштовхувальні, властивості проти обледеніння та брудовідштовхувальні властивості. Даний винахід рівною мірою застосовний як щодо великих поверхонь, так і щодо об'єктів з розрізнених частин. Крім того, покриття поверхонь АВ-диблок-співполімерами відповідно до даного винаходу може дати додаткові переваги, такі як олеофобні, антимікробні або протигрибкові властивості. Зокрема, даний винахід відноситься до способу нанесення на поверхню покриття з міцел, які містять АВ-блок-співполімер, що включає етап обробки поверхні неполярною рідиною, що містить міцели, та до поверхонь із покриттям з таких міцел.

#### Передумови винаходу

Контрольована змочуваність поверхонь має безліч можливих застосувань, таких як надання водостійкості поверхням, тканинам, бетону, фарбам, вікнам та лобовим стеклам. Крім того, контрольовані властивості поверхні розділу тверде тіло-рідина можуть давати переваги при одержанні поверхонь із низьким коефіцієнтом тертя для застосування в таких галузях, як купальні костюми, водолазне спорядження для занурення під воду, човни та кораблі, а також мікроструминне обладнання. Крім цього, дрібні об'єкти, такі як насіння та органічні кристали, можуть одержувати перевагу від таких водовідштовхувальних/захисних покриттів. Контрольована змочуваність може також мати застосування в контролі/попередженні наростання льоду, наприклад, на літальних апаратах та в холодильному встаткуванні.

Також можливі додаткові застосування в галузі "легкоочищуваних" поверхонь/покриттів [Emma Dorey, Chemistry&industry, issue 18, 5 (September 2006); Ralf Blossey, Nature Materials, vol. 2, 301-306, (2003)]. Подібні покриття, як правило, призначені для полегшення чищення, зводячи до мінімуму налипання бруду та сприяючи водовідштовхуванню таким чином, що вода "стікає" з поверхні, збираючи слабо прилипли частинки бруду [Jon Evans, Chemistry& industry, issue 18, 16-17 (September 2006)]. Часто "самоочисні покриття", такі як описані в WO 96/04123, називаються поверхнями або покриттями з "ефектом лотоса", а технологія називається технологією "ефект лотоса". Такі "самоочисні поверхні" можуть бути одержані різними способами: створення поверхневих структур безпосередньо з гідрофобних полімерів у ході виробництва або шляхом створення поверхневих структур після виробництва (зокрема, шляхом імпринтингу або протравлення, або за допомогою адгезії полімеру, одержаного з гідрофобних полімерів, до поверхонь).

Повідомлялося про ряд способів контролю змочуваності поверхонь [Mathilde Callies, David Quéré, Soft matter, vol 1, 55-61, (2005); Taolei Sun, Wenlong Song, Lei Jiang, Chem.Comm., 1723-1725, (2005)], заснованих на контролі як хімічних властивостей поверхонь, так і морфології поверхонь [S. Herminghaus, Europhys. Lett., 52, 165, (2000); J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Colloids Surf., A, 206, 41, (2002); H. Li, X. Wang, Y. Song, Y. Liu, Q. Li, L. Jiang, D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 1743, (2001); L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1221, (2002); L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, D. Zhu, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 800, (2003); T. Onda, S. Shibuchi, N. Satoh, K. Tsujii, Langmuir, 12, 2125, (1996)]. Останнім часом використовувалися комбінації двох даних підходів [Jon Evans, Chemistry& industry, issue 18, 16-17 (September 2006); Igor Luzinov, Sergiy Minky, Vladimir V. Tsukruk, Prog. Polym. Sci., vol 29, 635-698, (2004)]. Відомо, наприклад, з основної теорії змочування поверхні, що низькоенергетична поверхня (із супутнім великим крайовим кутом більше 100°) буде мати схильність до відштовхування води. Результатом буде утворення легко стічних з поверхні крапель.

В US2002/0048679 (та родинному EP 1018531A1) описують поверхні, що являються або дуже гідрофільними, або дуже гідрофобними, з яких з легкістю стікає вода. Гідрофільні поверхні характеризуються малим крайовим кутом з водою, що приводить до швидкого розподілу води по поверхні та наприкінці до швидкого стікання з поверхні плівки води, що утворилася. Для порівняння, гідрофобні поверхні утворюють краплі внаслідок більших крайових кутів з водою. Такі краплі можуть швидко стікати з похилих поверхонь.

Багато матеріалів, як відомо, здатні надавати водовідштовхувальну властивість. У цілому, матеріали мають дуже низьку діелектричну постійну та являють собою незаряджені органічні речовини. Серед них такі матеріали, як галогеновані органічні полімери, наприклад, політетрафторетилен (PTFE) та його похідні [Anthony M. Granville, William J. Brittain, Macromol. Rapid Comm., vol 25, 1298-1302, (2004); Lei Thai, Fevzi C. Cebeci, Robert E. Cohen, Michael

F.Rubner, Nanoletters, vol 4, 7, 1349-1353, (2004; Motoshi Yamanaka, Kazuki Sada, Mikiji Miyata, Knji Hanabusa, Kazunori Nakano, Chem Comm, 2248-2250, (2006)]. Одним підходом для виробництва таких поверхонь є нанесення тонкого шару нового матеріалу з відповідними характеристиками (наприклад, зовнішній вигляд, зносостійкість, адгезійна здатність та основні експлуатаційні характеристики) безпосередньо на поверхню, що представляє інтерес. Подібні покриття поверхонь або засоби для обробки поверхонь повинні легко та рівномірно наноситися; утворюватися за прийнятний період часу та із прийнятними технологічними обмеженнями; характеризуватися мінімальним впливом на навколишнє середовище в плані їх синтезу та застосування; протистояти впливам навколишнього середовища та забезпечувати добру економічну цінність.

Основні труднощі з подібними матеріалами на сьогоднішній день включають;

(а) визначення найбільш переважного способу осадження матеріалів на поверхню, що становить інтерес, оскільки матеріали найчастіше розчинні в обмеженій кількості органічних/летких розчинників. Однією можливістю є, наприклад, спосіб відцентрового лиття. Однак даний спосіб, як правило, вимагає широкого застосування розчинників, що пов'язано з відповідними витратами та екологічними факторами.

(b) Зносостійкість покриттів при нанесенні та застосуванні "на практиці" являє собою проблемний момент. Ушкодження покриттів шляхом стирання та впливу агресивних зовнішніх умов може зменшити їх ефективність. Наприклад, повторне нанесення покриття може не тільки представляти труднощі, але також бути дорогим, і при цьому воно ще обмежено з тих екологічних міркувань.

(c) Ефекти фоторозкладання, спричинювані сонячним світлом, можуть також порушувати цілісність поверхні та приводити до необхідності повторного нанесення.

(d) Застосування таких засобів для обробки може бути дорогим та вимагати складних та трудомістких масштабних процедур у процесі виробництва.

(e) Покриття дрібних об'єктів (від нанометрового до міліметрового розміру), особливо ефективне покриття дрібних частинок, таких як органічні кристали, полімером є важко досяжним. Для покриття частинок застосовувалося безліч методик, наприклад, заснованих на технології нанесення покриттів Вюстера для розпилення сухого покриття, де псевдозріджений шар сухих частинок містить розчин для покриття, розпилений на псевдозрідженому шарі та стверджуваний на частинках або шляхом випаровування леткого розчинника в розчині для покриття, або шляхом охолодження із застиганням полімеру для покриття (якщо наноситься в розплавленому вигляді). Такі способи, як відомо, є нестійкими в тому розумінні, що важко уникнути агломерації частинок у великі маси, і покриття може бути надзвичайно неефективними при покритті всіх поверхонь та країв частинки (особливо дрібної кристалічної частинки з різними краями та гранями кристала). Дане обмеження може бути частково подолане за рахунок застосування композиції для покриття в більших кількостях, але це може суттєво змінити властивості органічної частинки, що підлягає покриттю, а також вплинути на економічні аспекти способу та собівартість продукту. Покриття частинок у рідкому середовищі є досить привабливим у випадку можливості відпрацювання методики. Робота з дисперсіями органічних пестицидів у воді (WO2006/015791) у присутності реакційноздатних мономерів, створює "покриті" частинки у вигляді дисперсій у воді, але ці частинки є частинками в матриці, у яких частинка поглинається полімером у процесі полімеризації. Такі частинки в матриці одержують за допомогою безлічі подібних методик.

Як було описано, довільно фторовані співполімери з гідрофобними та олеофобними властивостями на різних підкладках одержують шляхом радикальної співполімеризації мономерів у розчині органічного розчинника, що змішується з водою, із застосуванням пероксидів або азосполук в якості каталізаторів (дивися, наприклад, EP542598, US1106630 та US2004026053).

В US5324566 описано застосування гідрофобних фторованих силоксанових полімерів для одержання водовідштовхувальних поверхонь та розкрито, що водовідштовхувальні властивості матеріалу на основі фторованих силоксанів можуть бути поліпшені шляхом утворення нерівностей поверхні на поверхні такого матеріалу. Згадується, наприклад, що поверхня модифікована нерівностями поверхні висотою приблизно від 0,1 мікрометра аж до довжини хвилі світла видимої частини спектра. Аналогічно в US5599489 та EP0933388A2 описано, як у структуровану поверхню вводять фторвмісні полімери або як її обробили із застосуванням алкілфторсиланів.

В US2002/0048679 описані поверхні із гладкою, надзвичайно гідрофобною полімерною плівкою (наприклад, політетрафторетилена) та поверхні із гладкою надзвичайно гідрофільною полімерною плівкою в якості прикладів, коли вода та бруд стікають без утворення крапель. В

US2002/0048679 додатково описано, як "довговічне" гідрофобне покриття може бути утворене на поверхні шляхом нанесення певних похідних силану під гідрофобне покриття. Інші самоочисні поверхні описані в US2002/0150723, US2002/0150724, US2002/0150725, US2002/0150726, US2003/0013795 та US2003/0147932.

В US3354022 розкриті водовідштовхувальні поверхні із грубою мікроструктурою з підйомами та западинами та гідрофобним матеріалом на основі фторвмісного полімеру. Відповідно до одного варіанту здійснення поверхня з ефектом самоочищення може бути нанесена на кераміку, цеглу або скло за допомогою покриття підкладки суспензією, що містить скляні бусини (діаметром від 3 до 12 мікрметрів) та фторвуглецевий віск, що являє собою фторалкілетоксиметакрилатний полімер. На жаль, подібні покриття мають недолік у тому розумінні, що вони мають низьку зносостійкість та лише помірний ефект самоочищення.

Подальші розробки поверхневих покриттів, призначених для одержання високогідрофобних поверхонь, включають застосування співполімерів, полімерних сумішей та сумішей полімерів і наночасток (таких як діоксид титану, як описано в US6800354, US7112621B2, US7196043 та DE10016485.4). Наприклад, поверхні з покриттям одержували із застосуванням фторвуглецевих полімерів, які можуть давати крайові кути аж до  $120^\circ$ . Для таких фторованих поверхонь також використовували діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ). Відомо, що  $\text{TiO}_2$  при УФ-опроміненні є фотокаталітично активним і може забезпечувати властивості надзмочуваності в результаті ефектів водного гідролізу [Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe, Langmuir, 16 (17), 7044-7047, (2000)]. Однак додавання  $\text{TiO}_2$  у присутності (фторалкіл)силану не впливає на гідрофобність усього матеріалу; таким чином, модифікований (фторалкіл)силан залишається гідрофобним.

Одержання таких поверхонь із застосуванням наночасток має декілька недоліків, у тому числі застосування органічних розчинників (US3354022) та застосування наступної теплової обробки (US6800354). Таким чином, існує потреба в простих способах одержання поверхонь, які є "легкоочищуваними" водою та оптично прозорими.

Також раніше було продемонстровано, що контроль змочування поверхні може бути поліпшений шляхом забезпечення поверхонь зі строго контрольованою шорсткістю мікронного розміру [Eiji Hosono, Shinobu Fujihara, Itaru Honma, Haoshen Zhou; JACS, vol 127, 13458-13459, (2005); Xi Yu, Zhiqiang Wang, Yugui Jiang, Feng Shi, Xi Zhang, Adv. Mater. Vol 17, 1289-1293, (2005); A. A. Abramzon, Khimia i Zhizu (1982), no. 11, 38 40]. Дані характеристики шорсткої поверхні сприяють одержанню "ультрагідрофобних" підкладок за допомогою фізичних способів, які включають захоплення повітря та зменшення площ контакту між краплями води та поверхнею. Основна підкладка повинна бути гідрофобною сама по собі та в комбінації із впливами шорсткості приводить до утворення поверхонь, що являються надзвичайно гідрофобними, із крайовими кутами більш  $150^\circ$ . Однак такі поверхні, як правило, складні у виготовленні, тому що вони звичайно є дуже крихкими та легко ушкоджуються, а конструктивні особливості мікронного масштабу можуть викликати ефекти дифракції світла, що, таким чином, може створювати проблеми для використання в застосуваннях, пов'язаних зі склом.

У той час як багато комерційних поверхневих покриттів на основі розчинів полімерів в органічних розчинниках одержують шляхом нанесення покриття поливанням або нанесення покриття центрифугуванням, нещодавно обговорювалися альтернативи, які ґрунтуються на хімічній щепленій співполімеризації полімерних плівок. З застосуванням даного підходу одержують покриття, що містять щільні щіткоподібні плівки з полімерів, які хімічно прикріплені до поверхні. Полімери, описані в даному документі, можуть мати контрольований хімічний склад, який забезпечує необхідні характеристики змочувальної здатності. Більш того, притаманна різноманітність хімічних властивостей, доступна хіміку в галузі синтетичних полімерів, означає, що такі шари можуть бути одержані із широким спектром фізичних властивостей, а також з можливістю введення до складу стимул-чутливої поверхні.

Стимул-чутливі полімери [J.Rodriguez-Hernandez, F.Checot, Y.Gnanou, S.Lecommandoux, Prog.Polym.Sci., 30, 691-724, (2005)] являють собою полімери, які здатні реагувати на невеликі зміни в їхньому оточенні відповідними значними змінами в конкретній фізичній властивості. Характерні стимули включають температуру, pH, іонну силу, світлові, електричні та магнітні поля. Деякі полімери реагують на комбінацію двох або декількох із даних стимулів. Для покриттів або засобів для обробки поверхонь стимул-чутливі полімери мають потенціал для використання в широкому спектрі практичних застосувань, де потрібні контрольовані зміни в таких властивостях, як адгезія, зволоження та змочуваність.

В WO08071957 та WO10038046 описана нова композиція та/або нове застосування АВ-блок-співполімерів, що містять як фторовані, так і нефторовані частини, які утворюють міцелярні структури та можуть бути використані для покриття поверхонь структур, таких як

тканини, бетонні конструкції, вітрові стекла, скляні конструкції, для надання їм властивості "збереження чистоти" шляхом комбінації ефектів пиловідштовхування та рівномірного змочування поверхні водою. Однак дані сполуки застосовували винятково в складі на водній основі або, головним чином, у полярних органічних розчинниках з одержанням гідрофільних засобів для обробки поверхонь, тому що вони надають властивості рівномірного змочування поверхні водою.

Було продемонстровано, що, хоча, дані засоби для обробки поверхонь забезпечують деякі характеристики легкого очищення, вони позбавлені інших важливих функцій, таких як водовідштовхувальна та здатність проти обледеніння, які можуть бути корисними для широкого спектра підкладок. Отже, існує потреба в альтернативному засобі для обробки поверхонь, який є зручним та демонструє подібні властивості легкого очищення.

Відомо, що поверхнево-активні речовини специфічно адсорбуються на поверхнях розділу фаз, таких як поверхні розділу вода/масло та поверхні розділу тверде тіло/рідина, та використовуються в якості стабілізаторів для одержання дисперсій частинок у рідкому середовищі (такому як вода), які залишаються стійкими до агломерації при зберіганні. Завдяки даній властивості адсорбції у вигляді мономолекулярного шару на поверхні розділу поверхнево-активні речовини у формі поліелектролітів були використані для одержання шарів поверхнево-активної речовини на підкладці, такий як тверда частинка. У таких способах (наприклад, як в WO2000/077281) утворення протилежно заряджених окремих шарів поліелектроліту (при цьому кожний шар має товщину, рівну лише товщині моношару поверхнево-активної речовини, та для утворення ефективної товщини покриття необхідна безліч шарів) є сповільненим. Поверхнево-активні речовини можуть також агрегувати у структури, що містять безліч молекул поверхнево-активних речовин в одному агрегаті. Ці агрегати називаються міцелами. Вони, як правило, мають сферичну форму, але можуть мати безліч форм та структур. Число молекул, які входять до складу такого агрегату, може бути дуже великим, часто порядку сотень молекул. Міцели можуть мати в складі поверхнево-активні речовини відносно простої структури, але також можуть мати в складі високомолекулярні поверхнево-активні речовини на основі блок-співполімерів. Більше того, навіть більші складні блок-співполімери можуть утворювати міцели. Такі міцели із блок-співполімерів, у випадку якщо вони склалися із протилежно заряджених міцел, повинні були адсорбуватися пошарово (LbL) на сферичних колоїдних частинках з одержанням покриттів на частинках, таких як латекс або сферична частинка оксиду кремнію (NSTI-Nanotech 2007, [www.nsti.org](http://www.nsti.org), ISBN 1420061836 Vol. 2, 2007 pp13-16, та Adv. Mater. 2007, 19, 247-250).

Несподівано було виявлено, що використання складних співполімерних міцел, диспергованих у неполярному рідкому середовищі, у якості засобів для покриття плоских поверхонь широкого спектра підкладок (та дрібних матеріалів, таких як кристалічні частинки) дає поверхневі покриття з високим вмістом співполімеру за одну обробку (або дуже малу кількість обробок), та такі продукти знаходять застосування в різних галузях, а особливо, але без обмеження, в галузі агрохімії.

В одному аспекті даний винахід передбачає неполярний розчинник, що містить міцели, які самі містять співполімер та в яких ядра міцел є більш гідрофільними, ніж корони міцел.

В іншому аспекті даний винахід передбачає поверхню з покриттям з міцел, які містять співполімер, де ядра міцел є більш гідрофільними, ніж корони міцел.

У додатковому аспекті даний винахід передбачає спосіб нанесення покриття на поверхню, який включає етап обробки поверхні неполярною рідиною, у якій дисперговані міцели.

Прикладами таких дрібних матеріалів є об'єкти, що потребують захисту від умов навколишнього середовища, наприклад, водорозчинні органічні кристали, які в іншому випадку можуть бути несумісні у водному складі, або частинки, які можуть вступати в реакцію з іншими інгредієнтами складу, спричиняючи підвищення в'язкості складу або скорочення його строку придатності при зберіганні. Іншими об'єктами можуть бути насіння, рослинні тканини, такі як листя, листи, квітки або насінні шапки, органічні та неорганічні кристали, тверді частинки ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , золоті частинки, частинки латексу і т. д.). Оскільки міцели рівномірно покривають усі краї та кути об'єктів, об'єкти неправильної форми та розміру є особливо підходящими для нанесення покриття за допомогою даної технології, хоча правильні форми, такі як сферичні частинки (наприклад, частинки латексу, сферичний діоксид кремнію) покриваються настільки ж добре.

Застосовуваними продуктами можуть бути агрохімічний продукт, хімічний продукт для прання, косметичні засоби, харчові добавки, добавки для фарбування та нанесення покриттів, біоциди для лакофарбових матеріалів, фармацевтичні препарати та інші частинки, які знаходять застосування в різних галузях. Нове покриття, одержуване за допомогою

міцелоутворювальних полімерів, знаходить різноманітне застосування. Тепер покрита частинка може бути більш ефективно націлена на адгезію до підкладки шляхом вибору блок-співполімеру, як наприклад, при націлюванні на конкретну підкладку в сільському господарстві, наприклад, кутикулу комах, поверхню листу або патогенний гриб, або у фармацевтичній промисловості для доставки до конкретного органа-мішені або захисту засобу для доставки через шлунок ссавця для вибіркової та захищеної доставки далі по травній системі, або в сфері прального обслуговування для вивільнення засобу у відповідний момент циклу прання. Крім того, ефективно покриті частинки дають більшу колоїдну стабільність системам, забезпечуючи більшу та поліпшену стабільність при змішуванні з іншими компонентами.

Додаткові підходящі застосування включають, без обмеження наступне:

застосування для сповільненого та контрольованого вивільнення, як наприклад, в галузі фармацевтики, наприклад, кислотостійкі структури (пероральна доставка з низьким значенням рН у шлунку), захист нестійких активних речовин, вивільнення псевдо-нульового порядку через міцелярний шар та склади, стійкі до освальдівського дозрівання; косметичні засоби; ароматизуючі речовини, наприклад, що сповільнюють випаровування головних нот, або сповільнене вивільнення та зведення до мінімуму надлишкових заходів; частинки, що мають спорідненість до целюлози та утримувані на поверхні тканини при пранні; ароматизатори, наприклад, світлостабілізовані для запобігання окиснення; самовідновні покриття, наприклад, частинки, що стимулюються до розриву з вивільненням смоли, яка відновлює ушкодження; безвуглецевий копіювальний папір; нові продукти харчування з подвійним смаком та текстурою, наприклад частинка, яка розчиняється в порожнині рота та вивільняє новий смак; клеї, стверджувані під тиском; герметики; харчування (наприклад, підвищена біодоступність складних молекул та захист чутливих молекул, таких як вітаміни, пробіотики та інші харчові добавки); чорнило для тонерів зі світлочутливістю або тепловою чутливістю; текстильні покриття, наприклад, для зміни властивостей проникності; покриття, що перешкоджають обростанню; покриття для захисту поверхні, наприклад, для поліпшення стійкості до подряпин або стирання; а також будівельні матеріали, наприклад лицювальні плити, гіпсокартон та будівельні розчини.

Добре відомо, що хімічна несумісність між різними компонентами в рідких складах для прання може привести до нестабільності даних складів. Зокрема, засоби для активації відбілювання при пранні, такі як, без обмеження, тетраацетилетилендіамін (TAED), які широко використовуються в порошкових складах для прання, є несумісними з рідкими мийними засобами для прання. Засоби для активації відбілювання, вихідні речовини та каталізатори, як правило, нестабільні в багатьох рідких складах, та, хоча, поверхнево-активні речовини в рідкому складі стабільні, вони можуть взаємодіяти з відбілювачем або хімічними продуктами для активації відбілювання або каталізаторами або їх похідними. Одним з рішень є додавання активатора відбілювання у формі твердої речовини у вигляді окремої дози до рідкого мийного засобу для прання, але це незручно для споживача. Даний винахід передбачає засоби захисту активатора відбілювання у формі твердої речовини від взаємодії з водою та іншими компонентами рідкого мийного засобу для забезпечення складання стабільного рідкого мийного засобу.

Бажаною є можливість контролю рН під час циклу прання, і для цієї мети переважною буде можливість вивільнення карбонату натрію в середовищі для прання в заданий момент циклу у відповідь на підвищене розчинення водою. Карбонат натрію з покриттям зверненими міцелами, які описані в даному документі, являє собою ефективний засіб для досягнення цього.

Пролонговане вивільнення біоцидів та засобів, що перешкоджають обростанню, становить комерційний інтерес для лакофарбової промисловості та, зокрема, для застосувань у суднобудуванні. Одним із прикладів біоциду, який застосовували в якості засобу, що перешкоджає обростанню, для використання в суднобудуванні, є DCOIT (4,5-дихлор-2-н-октил-3(2H)-ізотіазолон). Дана активна речовина має низьку розчинність у морській воді, що є особливо бажаним, однак вона є надзвичайно розчинною у розчинниках, застосовуваних у складах фарб, таких як ксилол. Це означає, що вона, імовірно, реагує зі зв'язуючими для фарби в складі та може збільшити в'язкість фарби або викликати пластифікацію фарби.

Виробники фарб для суднобудування одержать користь від біоциду, який поліпшує стійкість фарби при зберіганні в банку, у той самий час забезпечуючи пролонговане вивільнення активної речовини після нанесення на морське судно. Даний винахід забезпечує засоби захисту біоциду від інших активних інгредієнтів у складі фарби та забезпечує засоби пролонгованого вивільнення в морській воді.

Схоронна доставка активних фармацевтичних інгредієнтів (API) до наміченої цільової ділянки в організмі ссавця є важливою галуззю як для задоволення комерційних потреб, так і для наукових досліджень. У багатьох випадках API потрібно захистити від взаємодії з

навколишнім середовищем для того, щоб запобігти небажаній хімічній реакції або біологічному використанню активної речовини не в тій ділянці в організмі або не з тією швидкістю. Одним з рішень даної проблеми є складання API у вигляді таблетки та додавання захисного або кишковорозчинного покриття до таблетки. Це може бути неоптимальним з ряду причин, у тому

числі перевага пацієнтом складів не у вигляді таблеток та потенційний ризик передозування [якщо кишковорозчинна оболонка не виконує своєї функції]. Даний винахід дозволяє покривати окремі кристали API, забезпечуючи розміщення складу в капсулу, а не таблетку, та зводить до мінімуму ризик передозування [тому що потрібне було б руйнування покриття декілька раз на окремих кристалах API з покриттям, а не всього лише однократно на таблетці].

Нестероїдні протизапальні препарати (NSAID), такі як ібупрофен та диклофенак, вводять в обмеженій кількості, тому що при більш високих дозах побічні ефекти (такі як ерозія шлунка, тромбастенія, тромбоцитопенія та затримка рідини) можуть стати важкими.

Маскування смаку API є в даний час поточною ціллю для фармацевтичної промисловості, тому що ряд активних речовин у лікарських препаратах мають гіркий або неприємний смак. Нанесення полімерного покриття на API є одним з підходів до досягнення маскування смаку шляхом забезпечення інертного покриття для попередження його розчинення. Успішне маскування смаку можна оцінити шляхом визначення швидкості вивільнення активної речовини з покритих частинок.

Вітамін С також відомий як аскорбінова кислота, аскорбат і аскорбат-моноаніон. Він є єдиною формою  $\alpha$ -кетолактона. Вітамін С діє у фізіологічних умовах як водорозчинний антиоксидант у силу своєї високої відновної здатності. Він діє як гаситель синглетного кисню та здатний відновлювати вітамін Е. Вітамін С називають антиоксидантом через його здатність гасити або стабілізувати вільні радикали, які згодом можуть призвести до дегенеративних захворювань, у тому числі раку, серцево-судинних захворювань та катаракти.

Властивості аскорбінової кислоти погіршуються внаслідок її високої реакційної здатності та, отже, низької стабільності в розчині, що може призвести до більших втрат при обробці харчових продуктів. Вона може швидко розпадатися в присутності кисню при окисних процесах, опосередкованих вільними радикалами. Процеси енергійно каталізуються іонами перехідних металів, особливо заліза та міді, що призводить до швидкого руйнування аскорбінової кислоти. Окиснення також прискорюється при нейтральному та більш високому рН.

Руйнування може відбуватися в присутності ферментів, таких як аскорбат-оксидаза та аскорбат-пероксидаза.

У харчовій промисловості може використовуватися мікроінкапсулювання для виробництва продуктів, які є більш поживними. Властивості мікроінкапсульованих поживних речовин забезпечують виробнику харчових продуктів більшу гнучкість та контроль при розробці продуктів з високою поживною цінністю. Аскорбінову кислоту додають у більших масштабах до багатьох видів продуктів харчування із двома зовсім різними цілями: як вітамінну добавку для поповнення харчового раціону вітаміном С та як антиоксидант для захисту органолептичних властивостей та поживної якості самих продуктів харчування.

Даний винахід дозволяє покривати окремі кристали аскорбінової кислоти або інші харчові добавки для застосування в харчовій промисловості в порядку підвищення поживності. Частинки з покриттям можуть бути введені в сухому вигляді в суміші для кексів, пудингів, десертного желе, жувальної гумки, сухого молока, желейних цукерок, кормів для свійських тварин або сухі сніданки, коротко, у продукти з низькою активністю води.

Тому метою даного винаходу є забезпечення композицій, які можуть бути легко осажені на поверхню підкладки без необхідності дорогої обробки та мають багатоцільове призначення, а отже, однаково успішно можуть бути нанесені на великі плоскі поверхні, а також можуть наноситися для безперервного покриття об'єктів, таких як насіння, рослинний матеріал, неорганічні та органічні частинки (у тому числі полімерні частинки), та кристалічного матеріалу, такого як неорганічні та органічні кристали.

Полімери або полімерна композиція, одержана відповідно до даного винаходу, може бути нанесена на переважну підкладку будь-яким загальноприйнятим способом нанесення покриття, наприклад, без обмеження, розпиленням. Способи дії розчином на підкладку включають, наприклад, будь-яку відому методику утворення покриття з розчину, таку як, нанесення покриття центрифугуванням, нанесення покриття зануренням, нанесення покриття валиком, нанесення покриття щітковою машиною, нанесення покриття наливом або розпиленням, нанесення покриття валиком, нанесення покриття з видаленням надлишків за допомогою планки, оповитою дротом, нанесення покриття екструзією, нанесення покриття повітряним шабером, нанесення покриття наливом та нанесення покриття поливанням. Більш переважно занурення або розпилення, які гарантують, що кожна ділянка поверхні змочувалася



композицією для обробки. Засіб для обробки може бути нанесений як на внутрішні поверхні, так і на зовнішні поверхні.

Можуть бути оброблені різні поверхні, у тому числі, наприклад, метали, металеві сплави, скло, різновиди пластику, текстильні вироби, гума, порцеляна, кераміка, керамічна плитка, емальовані побутові прилади, полімери (наприклад, з поліуретану, складних поліефірів, поліакрилу та полікарбонату), смоли (наприклад, меламін/фенолформальдегідні смоли), пофарбовані поверхні, природні поверхні (подібні до дерева) та целюлозні підкладки.

1) Об'єкти або вироби з металу або металевого сплаву можуть містити метал або металевий сплав, вибраний із групи, що включає наступне: алюміній, магній, берилій, залізо, цинк, нержавіючу сталь, нікель, нікель-кобальт, хром, титан, тантал, рідкісноземельний метал, срібло, золото, платина, вольфрам, ванадій, мідь, латунь та бронза, а також їх комбінації або похідні, вироби, покриті ними.

2) Об'єкти або вироби із пластику можуть містити полімер, вибраний із групи, що включає наступне: прозорий або непрозорий поліуретан, полікарбонат, поліефіри, складні поліефіри, такі як поліетилентерефталат, полівінілхлорид, полістирол, поліетилен, полівінілацетат, види силоксанового каучуку, латексний каучук, полікарбонат, полікарбонат, армований складними ефірами целюлози, співполімери складного поліефіру та простого поліефіру, етиленметакрилати, поліолефіни, силікон, види натурального та синтетичного каучуку, нейлон та поліамід, а також їх комбінації.

3) Об'єкти або вироби зі скла можуть щонайменше частково містити матеріал, вибраний із групи, що включає наступне: скло, таке як різновиди оптичного скла, оптичні лінзи, різновиди поляризуючого скла, дзеркала, оптичні дзеркала, призми, кварцове скло та кераміка, а також їх комбінації.

Підкладка може включати зовнішню поверхню або елемент виробу, такий як, наприклад, віконна рама, будівельний елемент або віконне скло будови; зовнішній елемент або покриття транспортного засобу, такого як автомобіль, залізничний вагон, літальний апарат та плавучий засіб; зовнішній елемент, пилрозахисний чохол або покриття агрегату, пристрої або вироби; та зовнішній елемент або покриття дорожнього знака, різного обладнання відображення та рекламних веж, які зроблені, наприклад, з металу, різновидів пластмаси або скла, або їх комбінації.

Приклади підкладок включають без обмеження наступне: медичне встаткування, захисні екрани, віконні плівки, віконне скло, стіни для теплиць та оранжерей, двері морозильних камер, пакувальні плівки для харчових продуктів та папір для друку.

1) Об'єкти з металу можуть включати, наприклад, двері морозильних камер, дзеркала, конденсаторні трубки, корпуси судів, підводні апарати, підводні снаряди, літаки та лопаті вітряних турбін.

2) Об'єкти із пластмаси можуть включати, наприклад, щитки для захисту обличчя, зварювальні маски, маски для плавання, захисні хірургічні маски, упаковку для харчових продуктів, полімерну плівку, стіни для теплиць та оранжерей, покрівлі для теплиць та оранжерей, дзеркала, вітрові стекла, підводні об'єкти, що рухаються, вікна та щитки літаків.

3) Об'єкти зі скла можуть включати, наприклад, різновиди віконного скла, тепличні стекла, різновиди листового скла, щитки для захисту обличчя, різновиди оптичного скла, оптичні лінзи, різновиди поляризуючого скла, дзеркала, оптичні дзеркала, призми, кварцове скло, параболічні антени, стекла для автомобільних фар, автомобільні вітрові стекла, різновиди скла для контрольних лампочок літаків, панелі сонячних елементів та сонячні концентратори, а також посадкові вогні.

Покриття може бути нанесене на чистий пластик або скло, застосовувані, наприклад, у якості захисних екранів, вікон, різновидів вітрового скла, панелей для теплиць та оранжерей, пакувальних плівок для харчових продуктів, захисних окулярів, різновидів оптичного скла та контактних лінз.

Аналогічним чином покриття може бути нанесене, наприклад, на зовнішню поверхню телескопічного прицілу, зокрема, гвинтівкового оптичного прицілу, зорової труби або бінокля для зменшення ймовірності запотівання або дисторсії внаслідок накопичення вологи на лінзі без істотного зменшення проходження світла через лінзу у видимому діапазоні. Це оптичні прилади, які використовуються спортсменами, військовими і т. д.

Зовнішні або внутрішні частини будов можуть також отримати перевагу від нанесення покриття, наприклад, на різновиди віконного скла, в туалетах, ванні, кухонних раковинах, освітлювальних приладах, кухонному начинні, столовому посуді, умивальниках, кухонних плитах, кухонних витяжках та витяжних вентиляторах, які зроблені з металу, скла, різновидів кераміки, різновидів пластику, їх комбінації, шаруватого матеріалу з них або інших матеріалів.

Додатковою метою даного винаходу є забезпечення нового засобу для обробки поверхні, який надає поверхні різні властивості змочуваності або, іншими словами, забезпечує "легкоочищувану" поверхню, тобто обумовлена перевага при очищенні ("більш легке для очищення", "більш тривале збереження чистоти", "збереження чистоти" і т. д.). Приклади включають мицели, що наносять на поверхні хімічних реакторів для того, щоб зробити їх легкоочищуваними; мицели, що наносять на внутрішні поверхні труб і трубок для того, щоб зробити їх легкоочищуваними; мицели, що наносять на поверхні дорожніх транспортних засобів, поїздів та літаків, для більш легкого їхнього очищення; та мицели, що наносять на поверхні матеріалів упаковки для харчових продуктів для попередження відкладання харчового продукту на упаковці.

Ще однією додатковою метою даного винаходу є забезпечення нових композицій, здатних проявляти гідрофобний ефект, що є бажаним для різних сфер застосування, таких як водовідштовхувальні властивості, властивості проти обледеніння та бар'єрна властивість для води в дрібних об'єктах.

Ще однією додатковою метою даного винаходу є забезпечення нових композицій, здатних регулювати або змінювати водовідштовхувальні властивості при зміні умов місцевого навколишнього середовища (таких як температура, концентрація солі або pH).

Засіб для поверхневої обробки згідно із даним винаходом є гідрофобним. У даному винаході досягнуті властивості та пов'язані з ними переваги із застосуванням простих технологій виробництва та нанесення.

Фактично спосіб, композиція та застосування за даним винаходом вимагають використання композиції АВ-блок-співполімеру в якості поверхневого покриття, причому композиція містить:

(a) АВ-блок-співполімер та

(b) рідке середовище,

де АВ-блок-співполімер містить:

(a) (відповідно, практично гідрофобний) блок А та

(b) (відповідно, практично гідрофобний або гідрофільний) блок В, що характеризується іншою спорідненістю або параметром розчинності в рідкому середовищі, ніж блок А;

і де така відмінність спорідненості між двома блоками приведе до утворення мицел,

де рідке середовище містить або

(i) органічний розчинник або суміш органічних розчинників, або

(ii) органічний розчинник, що практично не містить воду; або

(iii) два або більше органічних розчинника; і де

під органічним розчинником мається на увазі неполярний розчинник, у тому числі масло; та рідке середовище необов'язково додатково містить одну або декілька допоміжних речовин, поверхнево-активних речовин або змочувальних засобів.

Таким чином, даний винахід заснований на АВ-блок-співполімері, що містить два блоки (А та В), які характеризуються різною спорідненістю до рідкого середовища, внаслідок чого в рідкому середовищі утворюються мицели.

Незважаючи на те, що мицели утворюються в рідкому середовищі, будь-які можливі частинки з покриттям можуть бути присутнім не тільки в рідкій композиції, але, у якості альтернативи, у сухій твердій композиції [наприклад, у результаті етапу випарювання або етапу сушіння].

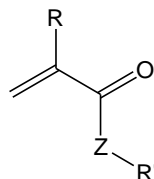
Переважає АВ-блок-співполімер містить:

(i) перший гідрофобний блок А, що містить полімер, вибраний із групи, що складається з гомополімеру з акрилатного або алкілакрилатного (переважно акрилатного або  $C_{1-4}$ алкілакрилатного; алкілакрилатного, більш переважно акрилатного або метакрилатного) мономера; співполімеру, що містить два або три різні мономері, вибраних з акрилатних або алкілакрилатних (переважно акрилатного або  $C_{1-4}$ алкілакрилатного; більш переважно акрилатного або метакрилатного) мономера; гомополімеру з мономера на основі стирольного похідного; співполімеру, що містить два різні мономері, вибрані з мономерів на основі стирольних похідних; гомополімеру з алкенового або дієнового мономера; співполімеру, що містить два різні мономері, вибрані з алкенових і дієнових мономерів; гомополімеру з гетероциклічного мономера; співполімеру, що містить два різні мономері, вибрані з гетероциклічних мономерів; і статистичного, почергового, градієнтного або блок-співполімеру, що містить мономері, вибрані з акрилатних мономерів, алкілакрилатних (переважно  $C_{1-4}$ алкілакрилатного; більш переважно метакрилатних) мономерів, мономерів на основі стирольних похідних, алкенових мономерів, дієнових мономерів та гетероциклічних мономерів; і

(ii) або другий гідрофобний блок В, або гідрофільний блок В, що характеризується іншою спорідненістю до рідкого середовища, ніж блок А, у якій АВ-співполімери дисперговані таким чином, що утворюються мицели.

Під час обговорення даного винаходу посилання на алкільні та алкіленові групи та фрагменти відносяться як до лінійних, так і до розгалужених варіантів.

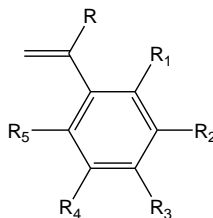
Переважно будь-який акрилатний або алкілакрилатний мономер незалежно має формулу A'



формула A',

де R являє собою H або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкільний ланцюг; Z являє собою O, похідну фосфору [переважно PH<sub>3</sub>] або похідну азоту [переважно NH]; R' вибраний із групи, що включає: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>алкіл; алкіламіноалкілен, що містить від 1 до 18 атомів вуглецю (переважно від 2 до 18 атомів вуглецю); алкоксиалкілен, що містить від 1-18 атомів вуглецю (переважно від 2 до 18 атомів вуглецю); C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>дигідроксіалкіл; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>силіалкіл; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>алкіл-епоксид; фосфорил; фосфорил C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>алкіл; вінілфосфонат або мономер фосфорної кислоти, і метакрилат, що має щонайменше одну функціональну групу, що зшивається, або одну чутливу до ультрафіолетових променів або температури ланку, де кожна алкільна або алкіленова група незалежно є фторованою або нефторованою.

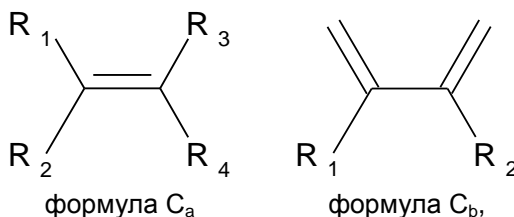
Переважно будь-який мономер на основі стирольного похідного незалежно має формулу B'



формула B',

де R являє собою H або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкільну групу; і кожний з R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> і R<sub>5</sub> незалежно являє собою H або C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкільну групу або атом галогену [переважно хлору або фтору].

Переважно будь-який алкеновий або дієновий мономер незалежно має формулу C<sub>a</sub> або C<sub>b</sub>



формула C<sub>a</sub>

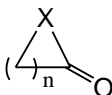
формула C<sub>b</sub>,

де кожний з R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> і R<sub>4</sub> незалежно вибраний з H і C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілу (переважно кожний з R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> і R<sub>4</sub> являє собою H; і R<sub>2</sub> являє собою H або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл).

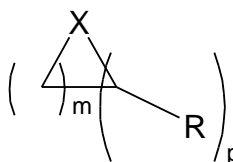
Переважно будь-який гетероциклічний мономер незалежно має формулу D<sub>a</sub>, D<sub>b</sub>, D<sub>c</sub> або D<sub>d</sub>



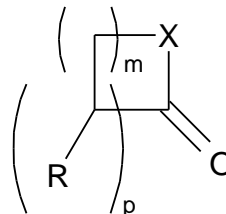
формула D<sub>a</sub>



формула D<sub>b</sub>,



формула D<sub>c</sub>,

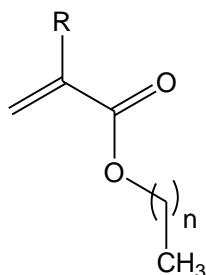


формула D<sub>d</sub>

де n дорівнює від 1-7, m дорівнює від 0 до 5, і p дорівнює від 1 до 7; R являє собою H або C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкільну групу; і X являє собою O, N або S.

Співвідношення мономерів у кожному блоці АВ-блок-співполімеру таке, що вагова частка агентів (гідрофобного) блоку А та (гідрофобного або гідрофільного) блоку В приводить до утворення впорядкованих агрегатів, таких як міцели. Кількість мономерів, що входять до складу АВ блок-співполімеру, складає переважно від 5 до 250 ланок А, більш переважно від 10 до 200 ланок А, та найбільш переважно від 15 до 150 ланок А, та, аналогічно, переважно від 5 до 250 ланок В, більш переважно від 10 до 200 ланок В, та найбільш переважно від 15 до 150 ланок В.

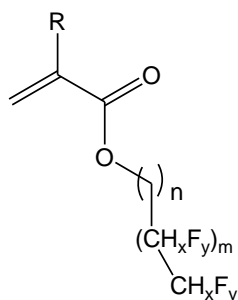
Алкілакриловий або акрилатний мономер формули А' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою О, і R' являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>алкільну групу (більш переважно C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкільну групу); інший підходящий мономер формули А' представлений формулою 1:



формула 1,

де n дорівнює від 1 до 17, більш переважно від 1 до 8.

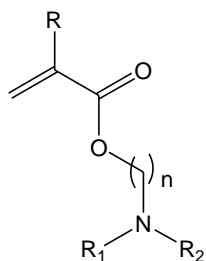
Фторований алкілакриловий або акрилатний мономер формули А' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою О, і R' являє собою фторовану алкільну групу; інший підходящий мономер формули А' представлений формулою 2:



формула 2,

де n дорівнює 1-6, та ланцюг є лінійним або нелінійним, більш переважно 1 або 2; m дорівнює 0-7, та ланцюг є лінійним або нелінійним, x дорівнює 0-2, та у дорівнює 3-х.

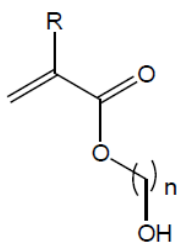
Алкілакриловий або акрилатний мономер формули А' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою О; і R' являє собою алкіламіноалкільну групу, що містить до вісімнадцяти атомів вуглецю. Інший підходящий мономер формули А' представлений формулою 3:



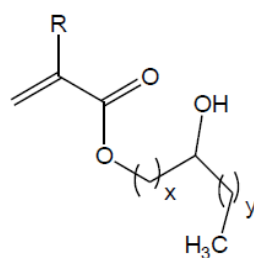
формула 3,

де кожний з R<sub>1</sub> і R<sub>2</sub> незалежно являє собою H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкільну групу; феніл; бензил або циклогексил, а n дорівнює від 1 до 17; більш переважно кожний з R<sub>1</sub> і R<sub>2</sub> являє собою мітив, та n дорівнює від 1 до 5.

Алкілакриловий або акрилатний мономер формули А' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою О, а R' являє собою гідроксіалкіл, що містить до 18 атомів вуглецю. Інший підходящий мономер формули А' представлений формулою 4a або 4b:



формула 4a

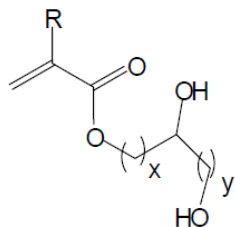


$$x = 0-16, y = (0-16) - x$$

формула 4b,

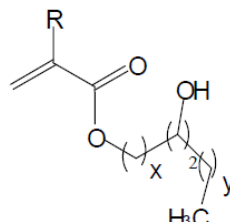
де n дорівнює 1-18, та ланцюг є лінійним або нелінійним (більш переважно n дорівнює від 1 до 4), та кожний з x і y дорівнює 0-16, більш переважно 0-6. Відповідно, для формули 4b, x=0-16; y=0-16; та x+y ≤ 16.

Алкілакриловий або акрилатний мономер формули A' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою O, і R' містить дигідроксіалкільну групу. Інший підходящий мономер формули A' представлений формулою 5a або 5b:



$$x = 0-17, y = (0-17) - x$$

формула 5a

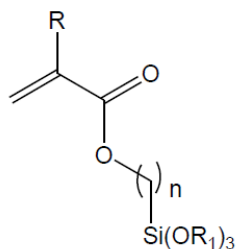


$$x = 0-16, y = (0-16) - x$$

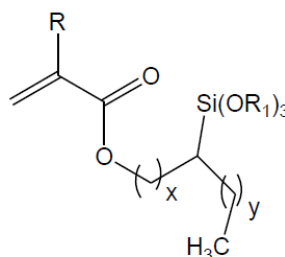
формула 5b,

де кожний з x та y дорівнює 0-17 у формулі 5a або 0-16 у формулі 5b, більш переважно кожний з x та y дорівнює 0-7 у формулі 5a або 0-6 у формулі 5b (і ланцюг може бути лінійним або нелінійним). Відповідно, для формули 5a, x=0-17; y=0-17; і x+y ≤ 17. Відповідно, для формули 5b, x=0-16; y=0-16; і x+y ≤ 16.

Алкілакриловий або акрилатний мономер формули A' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою O, та R' являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>17</sub>силіалкільну групу. Інший підходящий мономер формули A' представлений формулою 6a або 6b:



формула 6a

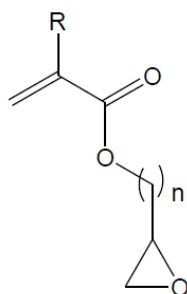


$$x = 0-16, y = (0-16) - x$$

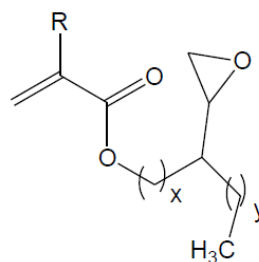
формула 6b,

де R<sub>1</sub> являє собою H або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл, і кожний з x і y дорівнює від 0 до 16, переважно від 1 до 6. Відповідно, для формули 6b, x=0-16; y=0-16; і x+y ≤ 16.

Алкілакриловий або акрилатний мономер формули A' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою O; і R' являє собою алкіл-епоксидну групу. Інший підходящий мономер формули A' представлений формулою 7a або 7b:



формула 7a

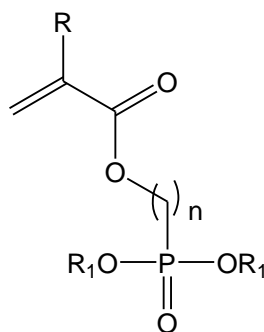


$$x = 0-16, y = (0-16) - x$$

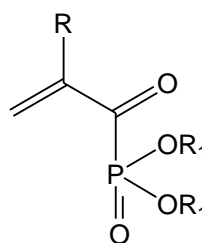
формула 7b,

де кожний з  $x$  і  $y$  дорівнює від 0 до 16, переважно від 0 до 6. Відповідно, для формули 7b,  $x=0-16$ ;  $y=0-16$ ; і  $x+y \leq 16$ .

- 5 Мономер формули A' є підходящим у тому випадку, якщо Z являє собою O; і R' являє собою фосфорильну або фосфорилалкільну групу. Інший підходящий мономер формули A' представлений формулою 8a або 8b:



формула 8a



формула 8b,

- 10 де кожний  $R_1$  незалежно являє собою H або  $C_1-C_6$ алкіл, переважно H або метил.

- Підходящі мономери формули B' незалежно вибрані зі стирулу,  $\alpha$ -метилстиролу, 2-метилстиролу, 4-метилстиролу, 2,4-диметилстиролу, 2,4,6-триметилстиролу, 4-ізопропілстиролу, 2-фторстиролу, 3-фторстиролу, 4-фторстиролу, 2,6-дифторстиролу, 2,3,4,5,6-пентафторстиролу, 2-хлорстиролу, 3-хлорстиролу, 4-хлорстиролу та 2,6-дихлорстиролу та інших вінілзаміщених ароматичних сполук.

- 15 Підходящі мономери формули  $C_a$  або  $C_b$  незалежно вибрані з етилену, пропілену, бутілену, бутадієну та ізопрену.

- Підходящі мономери формули  $D_a$  або  $D_b$ , або  $D_c$ , або  $D_d$  незалежно вибрані з етиленоксиду, пропіленоксиду, бутіленоксиду та мономерів капролактонового типу (таких як  $\epsilon$ -капролактон або  $\gamma$ -бутиролактон, лактид, оксиран-2-он, 1, 3-діоксолан та капролактан).

- 20 У випадку, коли блок B є гідрофобним, він може містити один або декілька мономерів, незалежно вибраних з мономерів, наведених вище. Блок B вибраний, як такий, що характеризується іншою спорідненістю до рідкого середовища, ніж блок A. Структури, наведені для блоку A, можуть бути застосовані для блоку B за умови, що блок A та блок B відрізняються один від одного.

- 25 У випадку, якщо блок B є гідрофільним, ряд хімічних продуктів можна використовувати для гідрофільного компонента B, всі з яких повинні бути водорозчинними, при цьому приклади можуть бути вибрані із групи, що включає: гідрофільні органічні мономери, олігомери, форполімери або співполімери, одержані з вінілового спирту, N-вінілпіролідону, N-вініллактаму, акриламід, аміду, стиросульфенової кислоти, комбінацій вінілбутиралю та N-вінілпіролідону, метакрилової кислоти, акрилової кислоти, вінілметилового простого ефіру, галогеніду вінілпіридинію, мелаїну, малеїнового ангідриду/метилвінілового простого ефіру, вінілпіридину, етиленоксиду, етиленоксиду-етиленіміну, гліколю, вінілацетату, вінілацетату/кротонової кислоти, метилцелюлози, етилцелюлози, карбоксиметилцелюлози, гідроксietилцелюлози, гідроксипропілцелюлози, гідроксиметилетилцелюлози, гідроксипропілметилцелюлози, ацетату целюлози, нітрату целюлози, гідроксіалкіл(алкіл)акрилату, наприклад,

гідроксіетил(мет)акрилату, гідроксипропіл(мет)акрилату, алкіламіноалкіл(алкіл)акрилату, 2-(диметиламіно)етилметакрилата, 2-(діетиламіно)етилметакрилату, 2-(діізопропіламіно)етилметакрилату, 2-(N-морфоліно)етилметакрилату або їх похідної, етиленгліколь(мет)акрилатів (наприклад, триетиленгліколь(мет)акрилату) та (мет)акриламідів), N-алкіл(мет)акриламідів (наприклад, N-метил(мет)акриламідів та N-гексил(мет)акриламідів), N, N-діалкіл(мет)акриламідів (наприклад, N, N-диметил(мет)акриламідів та полі-N, N-дипропіл(мет)акриламідів), N-гідроксіалкіл(мет)акриламідні полімери, такі як полі-N-метилол(мет)акриламідні та полі-N-гідроксіетил(мет)акриламідні, та N, N-дигідроксіалкіл(мет)акриламідні полімери, такі як полі-N, N-дигідроксіетил(мет)акриламід, прості ефіри поліолів, поліетиленоксид, поліпропіленоксид та полі(вініловий ефір), алкілвінілсульфони, алкілвінілсульфон-акрилати, (алкіл)акрилат з бічною фосфорною групою, такий як вінілфосфонат, вінілфосфонова кислота, вінілфосфіноксид, та будь-який (алкіл)акрилат з функціональною групою складного ефіру -COOR, такою, у якій R являє собою  $C_xH_{2x}PO_3R_2$ , де x дорівнює 2-10, найбільш переважно x дорівнює 2, та R являє собою водень або алкільну групу, що має 1-4 атома вуглецю, переважно метил, та родинні сполуки або їх комбінації.

Відповідно до даного винаходу полімери, що входять до складу АВ-блок-співполімеру, містять мономери, а співвідношення мономерів, що входять до складу кожного полімеру АВ-блок-співполімеру таке, при якому вагове відношення (гідрофобного) блоку А до (гідрофобного або гідрофільного) блоку В приводить до утворення впорядкованих агрегатів. Крім того, вагова частка (гідрофобного) блоку А та (гідрофобного або гідрофільного) блоку В приводить до утворення міцел. Було виявлено, що деякі співполімери, застосовувані в даному винаході, у розчині утворюють складні та великі міцели.

Як зазначено вище, АВ-блок-співполімери можуть містити гідрофобний ("такий, що не переносить воду") блок А та інший гідрофільний ("той, що любить воду") блок, або два гідрофобні блоки А та В можуть відрізнятися за різними параметрами розчинності в одному й тому самому рідкому середовищі. Зміна властивостей співполімеру може бути досягнута шляхом зміни типів мономера (різні доступні хімічні властивості), молекулярної ваги співполімеру (при фіксованому співвідношенні розмірів компонентів двох блоків) та співвідношення молекулярної ваги складених компонентів блоків (при фіксованій загальній молекулярній вазі для співполімеру).

Важливо відзначити, що для утворення міцел (тобто агрегатів, утворених молекулами блок-співполімеру) у рідкому середовищі нерозчинні (або погано розчинні в рідкому середовищі) блоки приводять до утворення агрегатів молекул. Структури агрегатів залежать від концентрації співполімеру та конкретної природи молекул співполімеру. Схематично міцели можна представити, наприклад, у вигляді сферичного агрегату, що має дві частини, одне ядро, що складається з блок-співполімеру, нерозчинного або менш розчинного в рідкому середовищі, і одну корону, що складається з блок-співполімеру, що має спорідненість до рідкого середовища. Інші міцелярні структури є можливими та відомі фахівцям у даній галузі техніки.

Відповідно до даного винаходу полімери, що входять до складу АВ-блок-співполімеру, складаються з мономерів, а співвідношення мономерів, що входять до складу кожного полімеру АВ-блок-співполімеру таке, при якому вагове відношення гідрофобного блоку А до більш гідрофільного блоку В приводить до утворення впорядкованих агрегатів. Крім того, вагова частка гідрофобного блоку А та більш гідрофільного блоку В приводить до утворення міцел. Було виявлено, що деякі співполімери, застосовувані в даному винаході, в органічному розчині утворюють складні та великі міцели.

У даному винаході, якщо АВ-блок-співполімер містить два гідрофобні блоки А та В, що відрізняються за різними параметрами розчинності для одного й того самого рідкого середовища, то такі структури будуть утворювати міцели з короною, що складається із блоку А в водному рідкому середовищі, у якому блоки В є менш розчинними у вибраному рідкому середовищі, ніж блоки А, або міцели з короною, що складається із блоку В, у рідкому середовищі, у якому блоки А є менш розчинними у вибраному рідкому середовищі, ніж блоки В.

Хімічні властивості міцелярних агрегатів повинні бути такими, щоб міцели вільно адсорбувались на різноманітних поверхнях частинок. Крім того, композиція може утворювати міцели та структури агрегатів композиції, які переважно мають максимальний розмір (діаметр у випадку сферичних міцел) від 3 до 500 нм, переважно від 3 до 300 нм. Блок-співполімерні міцелярні структури найбільш переважно мають максимальний розмір (діаметр у випадку сферичних міцел) від 10 до 100 нм.

В одному аспекті даного винаходу кожна міцела переважно містить від 10 до 1000 молекул співполімеру.

АВ-блок-співполімер може приймати форму лінійного блок-співполімеру (диблок-, триблок-

або мультиблок-), змішаного співполімеру (зірчастого співполімеру), сходового (Н-подібного) співполімеру, прищепленого та гребінчастого (спів)полімеру, при цьому переважно він являє собою лінійний блок-співполімер.

Також розподіл компонентів мономерів у кожному блок-співполімері вибраний з гомо-, статистичної, градієнтної, почергової, блок, прищепленої та гребінчастої форми (спів)полімерів, тобто будь-якого типу структур співполімеру, яка приведе до розшарування співполімеру в рідкому середовищі у вигляді впорядкованих агрегатів.

Також переважно, щоб блок-співполімери були вибраними переважно із групи, що включає: АВ-блоки, АВА-блоки та АВС-блоки.

У переважному прикладі полімери, застосовувані в даній композиції, одержують шляхом реакції контрольованої "живої" радикальної полімеризації. Переважно блок-співполімери одержують шляхом контрольованої "живої" радикальної полімеризації з одержанням співполімерів з вузьким молекулярно-ваговим розподілом. Підходящі шляхи синтезу включають, без обмеження, наступні: полімеризацію за механізмом оборотної передачі ланцюга (RAFT), полімеризацію з переносом групи (GTP) та радикальну полімеризацію з переносом атома (ATRP), використання активаторів, що регенеруються переносом електрону (ARGET), полімеризацію, опосередковану нітроксидом (NMP), полімеризацію з розкриттям кільця та іонний тип полімеризації та комбінації способів якщо буде необхідність.

У додатковому аспекті міцели можуть бути такими, що зшиваються, та необов'язково зшитими (до, під час або після обробки поверхні неполярною рідиною, що містить міцели), приводячи до утворення більш міцного покриття на підкладці. У даному винаході зшивання може бути описане як фізична та/або хімічна взаємодія між ланцюгами АВ-диблок-співполімеру. Зшивання може відбуватися або в ядрі міцел, у короні міцел та/або між коронами двох суміжних міцел, при цьому зшивання може бути оборотним або може бути необоротним.

Хімічне зшивання вимагає використання молекули, яка називається засобом, що зшиває, або реагентом, що зшиває. Трьома переважними методиками хімічного зшивання є: (1) зшивання з багатофункціональною органічною сполукою, наприклад, за допомогою реакцій конденсації або приєднання (наприклад, карбонових кислот з амінами, карбонових кислот з гідроксильними групами та гідроксильних груп з ізоціанатами і т. д.); (2) реакції розкриття кільця (наприклад, епоксидних груп з амінами) та (3) ініційоване радикалами зшивання вінілу або аналогічними хімічними функціональними групами (як наприклад, у дивінілбензолі та/або диметакрилатах), які можуть бути введені в АВ-диблок-співполімери.

Багатофункціональну органічну сполуку визначають як органічну сполуку, що містить дві або більше функціональні групи, які можуть взаємодіяти з функціональними групами, описаними для АВ-диблок-співполімерів, застосовуваних у даному винаході, з утворенням зшивок. Функціональними групами в органічній сполуці можуть бути будь-які, які будуть взаємодіяти з функціональними групами, описаними в даному документі для АВ-диблок-співполімеру, включаючи, без обмеження, аміно, гідроксильну, карбонільні, такі як кетони або альдегіди, карбоксильні, такі як карбонова кислота, ізоціанатні та сульфгідрильні.

Вінілові групи можуть бути введені в АВ-диблок-співполімер з застосуванням вінілових сполук, які також містять функціональну групу, яка буде взаємодіяти з функціональними групами, описаними в даному винаході для АВ-диблок-співполімеру. Приклади такої хімічної структури включають, без обмеження, амін-функціоналізовані вінілові сполуки, такі як аміноалкілметакрилати. Після введення вінілової хімічної структури зшивання здійснюється при радикальній ініціації за допомогою термічного або УФ-ствердження.

Хімічні ковалентні поперечні зв'язки є настільки механічно та термічно стабільними, що після того як вони утворилися, їх складно зруйнувати, тоді як фізичні поперечні зв'язки є оборотними та у процесі фізичного зшивання може знадобитися використання засобів, що зшивають, або воно може не знадобитися. Фізичне зшивання має місце в тому випадку, коли відбувається фізична взаємодія між функціональними групами, розташованими або в АВ-диблок-співполімері самому по собі, або між функціональними групами, розташованими в АВ-диблок-співполімері та багатофункціональному засобі, що зшиває. Способи включають, без обмеження, дегідротермічну обробку, плазмову обробку, утворення водневих зв'язків, іонні взаємодії та заморожування-відтавання.

Зшивання (фізичне та/або хімічне) може надавати безліч переваг, у тому числі надання гідрофільній короні міцел більшої гідрофобності та контролю швидкості вивільнення активної речовини, покритої зшитими міцелами.

Відповідно до даного винаходу блок-співполімер включає щонайменше один блок, який адсорбується на цільовій поверхні. Композиція може додатково містити підсилювач адгезії. Підсилювач адгезії, звичайно, буде містити поліелектроліт з потенціалом (зарядом),



протилежним потенціалу (заряду) кристала; у цьому випадку покриття із блок-співполімерних міцел, що наноситься, характеризується відносним потенціалом, подібним до такого у кристала, на який потрібно нанести покриття.

Крім того, у композиції згідно з даним винаходом рідке середовище може містити органічний розчинник, або суміші розчинників, або органічний розчинник, що не містить воду, де зазначений блок-співполімер, переважно, повністю розчинений у рідкому середовищі. Щоб особливо, але не винятково стимулювати зворотне міцелоутворення, застосовуване рідке середовище буде містити два розчинники: перший - добрий розчинник для блок-співполімеру, і другий - менш ефективний розчинник, який буде викликати відокремлення блок-співполімеру від розчину та утворення міцел.

Переважні неполярні розчинники можуть бути вибрані без обмеження з наступних: алкани, переважно пентан і гексан; галогеновані розчинники, переважно дихлорметан, хлороформ, хлорбензол та фторалкани, а також ароматичні розчинники та їх комбінації. Будь-який розчинник, звичайно застосовуваний в агрохімічних складах, може бути придатним для застосування в даному винаході. Підходящі неполярні розчинники також можуть бути вибрані з таких, які звичайно відносять до категорії масел, таких як високомолекулярні алкани, наприклад, парафінове масло; таких як Isopar V і Exxsol D140; харчове масло, таке як маслинове масло, соєве масло та касторове масло, а також їх комбінації. Звичайні розчинники на основі складних ефірів також є підходящими.

Переважне відношення кількості ланок блоку А до кількості ланок блоку В складає від 1:0,1 до 1:10; більш переважно від 1:0,2 до 1:5; ще більш переважно від 1:0,25 до 1:4, та ще більш переважно від 1:0,5 до 1:2.

Якщо композиція згідно з даним винаходом містить рідину, то вагове відношення блок-співполімеру до рідкого середовища складає переважно від 1: 100000 до 1:1; більш переважно від 1: 10000 до 1:2; особливо від 1: 5000 до 1:5, та найбільш переважно від 1: 5000 до 1:10.

Крім того, фахівцю в даній галузі техніки повинно бути зрозуміло, що композиція згідно з даним винаходом переважно також може містити додаткові компоненти або допоміжні засоби, вибрані з, наприклад, без обмеження, диспергаторів, ароматизуючих речовин, біоцидів та стабілізаторів, поверхнево-активних речовин або змочувальних засобів, емульгаторів, забарвлювальних засобів, барвників, пігментів, УФ-поглиначів, акцепторів радикалів, антиоксиданту, антикорозійного засобу, оптичного відбілювача, флуоресціюючих речовин, відбілювачів, активаторів відбілювання, каталізаторів відбілювання, неактивованих ферментів, систем стабілізації ферментів, хелатуючих засобів, засобів для покриття, металевого каталізатора, каталізатора на основі оксидів металів, металоорганічного каталізатора, підсилювача плівкоутворення, отверджувача, прискорювача зв'язування, добавки для підвищення текучості, вирівнювача, засобу проти спінення, змащення, матуючої частинки, реологічного модифікатора, загусника, струмопровідної та неструмопровідної частинки оксидів металів, магнітної частинки, антистатичного засобу, засобів, що регулюють рН, ароматизаційних речовин, консерванту, біоциду, пестициду, засобу, що перешкоджає обростанню, альгіциду, бактерициду, герміцидів, дезінфекційного засобу, фунгіциду, біологічно-активного засобу, вітаміну, лікарського препарату та терапевтичного засобу, та їх комбінації.

Було виявлено, що дані міцелярні структури можуть бути успішно використані для покриття невеликих твердих частинок, таких як органічні кристали. Таким чином, хімічний склад для даних застосувань включений у даний документ. Більше того, дана методика є легкою у використанні та дозволяє наносити покриття з високою вагою по всій поверхні (включаючи кути та краї кристалів, якщо такі є). Міцелярні структури, застосовувані в даному винаході, як правило, можуть забезпечувати товщину покриття до 50 нм за один прохід обробки, що набагато вище, ніж у будь-якій іншій відомій методиці, при збереженні повної стабільності та відсутності агломерації покритих частинок. Багатошарові покриття забезпечують ще більш високі вагу та товщину покривного шару.

Блок-співполімери згідно з даним винаходом формують міцелярні агрегати, як правило, розміром від 3 до 300 нм. Агрегаційне число обумовлене хімічним складом блок-співполімеру, виходячи із чистого хімічного складу, заряду, молекулярної ваги та умов, при яких у розчині утворюються міцели. Стандартні агрегаційні числа для такої блок-співполімерної міцели можуть бути порядку 100 молекул. Стандартні значення молекулярної ваги блок-співполімеру згідно з даним винаходом складає 3000-100000 дальтон, але точно визначені хімічним складом.

Блок-співполімерні міцели можуть бути легко застосовані шляхом додавання до дисперсії частинок у рідині-носії та забезпечення можливості для встановлення рівноваги. Підтвердження покриття може бути одержане за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) та кількісних даних шляхом аналізу зразка на загальний вміст активної речовини (де активний

матеріал має покриття). Інші методики для індукції утворення міцел (наприклад, зрушення рН, температура, заміна розчинника та розведення) можуть бути використані відповідним чином. У якості альтернативного способу можна використовувати методику висушування або для видалення розчинника, або для індукції хімічного перетворення, як наприклад, втрати аміаку в процесі висушування.

У даному винаході блок-співполімер містить щонайменше один блок, який адсорбується на цільовій поверхні. Композиція може додатково містити підсилювач адгезії (АР). АР, як правило, містить поліелектроліт з потенціалом (зарядом), протилежним потенціалу (заряду) поверхні (кристала); у цьому випадку міцели блок-співполімеру покривають модифіковану за допомогою АР поверхню (кристала). Це дозволяє міцелам співполімеру з таким самим потенціалом (зарядом), як і поверхня (кристал) осаджуватися на кристалі (за допомогою групування поверхня-АР-блок-співполімер).

Продукти згідно з даним винаходом містять поверхню (наприклад, тверда частинка), покриту шаром блок-співполімерних міцел (у тому числі особливо краї та кути, а також поверхні). Ключовою особливістю даного винаходу є здатність забезпечення належного покриття (та захисту) загострених частин, таких як краї та, зокрема, кути кристалів.

У якості додаткових варіантів здійснення міцели містять ядро та корону, що відрізняються за хімічними властивостями. Дана відмінність може бути використана для додаткових переваг. У ядро міцели можна вибірково завантажувати компонент, який розчиняється або може бути розчинений підходящим розчинником у хімічному середовищі ядра. Наприклад, застосування фотостабілізатора за даною методикою (шляхом включення фотостабілізатора в ядро міцели, яку потім наносять на поверхню кристала) поліпшить здатність надавати стійкість чутливому хімічному середовищу щодо фотолітичної деградації. Рухливість частинок пестициду в ґрунті аналогічним чином може бути підвищена покриттям стабільною полімерною міцелою поверхні кристала (у комбінації з доданими конкретними поверхнево-активними речовинами, що може забезпечувати поліпшену рухливість у ґрунті). У деяких ситуаціях пестициди можуть викликати фітотоксичну реакцію (наприклад, у бавовнику) внаслідок надзвичайно швидкого фотолітичного руйнування. Таким чином, покриття кристалів полімерною міцелою, що містить фотостабілізатор, може знизити швидкість руйнування.

У додатковому аспекті здатність до нанесення таких блок-співполімерних міцелярних систем на підкладку забезпечує простий спосіб одержання змішаних продуктів шляхом покриття полімерною міцелою, що містить першу активну речовину, кристалічної поверхні другої активної речовини (з можливим включенням додаткових активних речовин у розчиненому або іншим способом диспергованому стані). Крім того, такі полімерні системи потім можна наносити на відповідні поверхні, у тому числі насіння, або поверхні, що не входять у сферу застосування засобів для захисту рослин, які можуть вимагати захисту від нападу, як наприклад дерево, або на поверхні, де може знадобитися довгостроковий захист (наприклад, для запобігання проникненню термітів, мурах або павуків або для запобігання росту грибів в особливих умовах, наприклад, фунгіциди в/на деревних плитах).

Крім того, кристалічна частинка з покриттям може бути біологічно активною сполукою [наприклад, агрохімічною], у той час як у ядро міцели може бути завантажена друга біологічно активна сполука [наприклад, агрохімікат]. У якості альтернативи, дві або більше різні біологічно активні сполуки [наприклад, агрохімікати] можуть бути змішані разом у якості частинок з покриттям згідно із даним винаходом таким чином, що міцелярні покриття долають будь-які потенційні труднощі несумісності [наприклад, фізичної або хімічної несумісності].

Композиція згідно із даним винаходом може бути переважно агрохімічним складом, при цьому агрохімічний склад може містити агрохімічний активний інгредієнт (такий як фунгіцид, гербіцид, інсектицид або регулятор росту рослин), або вона може містити допоміжну речовину, яка використовується для підвищення біологічних характеристик агрохімікату [або в тому самому складі в якості допоміжної речовини, або для внесення в окремому складі]. Композиція може бути у вигляді концентрату, який розводять або диспергують у резервуарі обприскувача перед застосуванням, хоча також можуть бути одержані готові до застосування композиції. Кінцеве розведення звичайне одержують за допомогою води, але замість води або крім води, розведення можна робити за допомогою, наприклад, рідких добрив, мікроелементів, біологічних організмів, масла або розчинників. Композиції можуть бути вибрані з ряду типів складів, багато з яких відомі з Посібника з розробки та використання в специфікаціях ФАО для захисту рослин, 5 видання, 1999 (Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999). До них відносяться порошки, що розпорошуються (DP), розчинні порошки (SP), водорозчинні гранули (SG), дисперговані у воді гранули (WG), змочувані порошки (WP), гранули (GR) (з повільним або швидким вивільненням), дисперговані концентрати (DC),

концентрати суспензій (SC), капсульні суспензії (CS; у цьому випадку частинка являє собою мікрокапсулу) та склади для обробки насіння. Агрохімічний склад може бути використаний для боротьби зі шкідниками [приклади сільськогосподарських шкідників включають небажані рослини (бур'яни), комах та гриби].

В одному аспекті даного винаходу ядра міцел містять хімічний продукт [який переважно може бути фотозахисним засобом, біологічно активною сполукою або допоміжною речовиною].

У додатковому аспекті здатність до нанесення таких блок-співполімерних міцелярних систем на підкладку забезпечує простий спосіб одержання змішаних продуктів шляхом покриття полімерною міцелюю, що містить першу активну речовину, кристалічної поверхні другої активної речовини (з можливим включенням додаткових активних речовин у розчиненому або іншим способом диспергованому стані). Крім того, такі покриті полімерні системи потім можна наносити на відповідні поверхні, які можуть потребувати захисту від нападу (наприклад, дерево), або на поверхні, де може знадобитися довгостроковий захист (як наприклад, для запобігання проникненню термітів, мурах або павуків або для запобігання росту грибків в особливих умовах, наприклад, фунгіциди в/на деревних плитах).

Крім того, що необмежуючі застосування для захисту сільськогосподарських культур, включають покриття частинок, що приводить до зниженого антагонізму шляхом зміни доступності двох або більше активних інгредієнтів, ініційованому потенціалу вивільнення, при цьому ініціаторами можуть бути рН, світло, вода, ферменти та зміна профілю вивільнення. Дані зміни швидкості вивільнення можуть бути можливими не тільки в продуктах згідно з даним винаходом, але та при наступному їхньому нанесенні (наприклад, на насіння - ініційоване вивільнення з насіння за рахунок технології нанесення покриття, при цьому ініціаторами можуть бути рН, світло, вода або ферменти. Діапазон розміру частинок, на які можна нанести покриття, може значно варіювати. Якщо частинка являє собою органічний кристал, то діапазон розмірів може практично складати від 10 нм до 500 мікронів, переважно від 500 нм до 100 мікронів (хоча технічний матеріал більше 500 мікронів також може бути покритий та використовуватися в деяких напрямках (наприклад, у фармацевтичній промисловості) на етапі попередньої грануляції для захисту матеріалу). Якщо розмір кристала невеликий, то розмір міцели, вибраної для покриття частинки, повинен бути ще меншим. Якщо частинка являє собою гранулу (або агломеровану шляхом розпилення гранулу), то розмір може варіювати від приблизно 50 мікронів до декількох міліметрів.

Даний винахід проілюстрований наступними прикладами.

Приклад 1. Одержання полімерів та блок-співполімерів

Засіб для поверхневої обробки згідно із даним винаходом є гідрофобним. Співполімери, описані в даному прикладі, являють собою АВ-блок-співполімери, що містять практично гідрофобний блок А та практично гідрофобний або гідрофільний блок В, який у порівнянні із блоком А характеризується різною спорідненістю до рідкого середовища або параметром розчинності в рідкому середовищі, де співполімери являються диспергованими, у результаті чого утворюються міцели.

Блок А може містити один або декілька мономерів, наприклад; стирол (S) та стирольні похідні, метакрилат та його похідні, такі як 2-етилгексилметакрилат (EHMA), лаурилметакрилат (LMA), октадецилметакрилат (ODMA), гліцидилметакрилат (GMA) та пропіленоксид (PO). Фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що синтез, описаний у даному прикладі, не обмежується мономерами, переліченими в даному документі.

У даному прикладі гідрофобний або гідрофільний блок В мав у складі метакрилову кислоту (MAA), 2-гідроксіетилметакрилат (HEMA) або 2-етилгексилметакрилат, але фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що інші мономерні, що приводять у результаті до утворення гідрофільного блоку, також можуть бути використані.

Співполімери, застосовувані в даному документі, одержували шляхом полімеризації за механізмом оборотної передачі ланцюга (RAFT) відповідно до протоколу, описаного в патентних заявках WO08071957 та WO10038046, або шляхом полімеризації, опосередкованої вільним нітросильним радикалом (NMP), відповідно до протоколу, описаного в заявці на патент WO2007/057620A1 від Arkema. Таким чином, блок-співполімери можуть бути одержані за допомогою способів контрольованої "живої" полімеризації, наприклад, полімеризації з переносом групи (GTP), радикальної полімеризації з переносом атома (ATRP) та активовані при використанні активаторів, що регенеруються переносом електрону (ARGET), або активаторів, що генеруються переносом електрону (AGET), які можуть синтезувати певні гомополімери та блоки-співполімери.

Додатково до радикальної полімеризації у випадку з гетероциклічним мономером, таким як пропіленоксид, може використовуватися методика полімеризації з розкриттям кільця. Приклади

композиції з нових одержаних співполімерів наведено в таблиці 1.2.

А) Використання RAFT для синтезу співполімерів

У даному прикладі додатково до структур, описаних в WO08071957 та WO10038046, нові структури співполімерів одержували шляхом RAFT-Полімеризації з застосуванням RAFT-агента, 2-ціаноізопропілдитіобензоату (CPDB). Хоча в даному прикладі одержують блок-співполімер CPDB, фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що можуть бути використані інші RAFT-агенти.

RAFT-синтез полі(ЕНМА-блок-МАН)співполімеру: Р(ЕНМА-*b*-МАН)

Ряд полі[ЕНМА<sub>*x*</sub>-*b*-МАН<sub>*y*</sub>]співполімерів одержували шляхом RAFT-полімеризації з застосуванням CPDB у якості агента передачі ланцюга, азобісізобутиронітрилу (AIBN) у якості каталізатора та пропан-2-олу (IPA) у якості розчинника. Синтез являв собою двоетапний процес: спершу синтезували гідрофобний блок (ЕНМА), а потім почали синтез гідрофільного блоку (МАН) з гомополімеру РЕНМА.

а) Синтез блоку А: РЕНМА.

ЕНМА (15 г, 75,7 ммоль, 60 екв.), CPDB (0,31 г, 1,26 ммоль, екв.), AIBN (0,10 г, 0,63 ммоль, 0,5 екв.) та IPA (розчинник, 6,82 г, 114 ммоль) додавали у двогорлу колбу з магнітною мішалкою, оснащену охолоджуючою колоною. Суміш дегазували барботуванням азотом та нагрівали при 90 °С у масляній ванні з контрольованою температурою в атмосфері азоту. Реакційну суміш відстоювали при перемішуванні протягом мінімум 2 годин 30 хвилин (у даному прикладі 3 год. 15 хв.). Зразок неочищеної суміші відбирали та аналізували за допомогою ексклюзійної хроматографії (SEC - див. фігуру 1.3) та за допомогою протонного ядерного магнітного резонансу (<sup>1</sup>H ЯМР). Ступінь перетворення на 98 % визначали за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР в CDCl<sub>3</sub>, таким чином, одержаним у результаті продуктом був гомополімер Р(ЕНМА)<sub>*x*</sub>, де *x*=59.

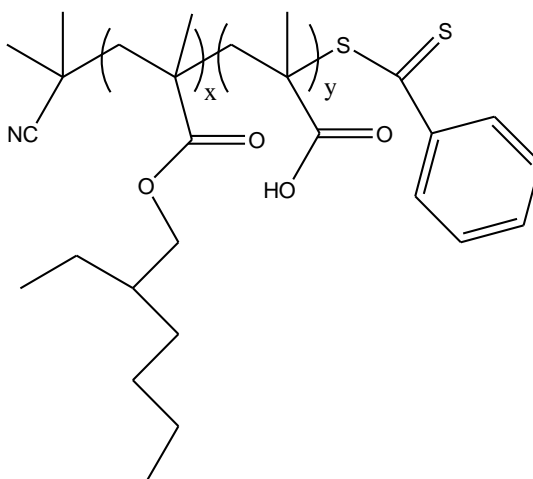
б) Синтез блоку В із блоку А

За 30 хвилин до завершення першого синтезу МАН (6,54 г, 76,0 ммоль, 60 екв.), AIBN (0,10 г, 0,64 ммоль, 0,5 екв.) та IPA (розчинник, 45,39 г, 757 ммоль) додавали в іншу колбу з магнітною мішалкою. Суміш дегазували барботуванням азотом.

По завершенню першого синтезу (у даному прикладі 3 год. 15 хв.) масляну ванну з контрольованою температурою виключали для зупинки полімеризації. Суміш, що містить другий мономер, потім переносили у вихідну двогорлу колбу через трубку. Дану колбу знову нагрівали до 85 °С у масляній ванні з контрольованою температурою (обладнаною охолоджуючою колоною) в атмосфері азоту з одержанням другого блоку співполімеру. Через мінімум 2 год. 30 хв. (у даному прикладі 2 год. 35 хв.) зразок неочищеної суміші відбирали та аналізували за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР та SEC (фігура 1.3).

Ступінь перетворення 88 % виміряли за допомогою <sup>1</sup>H ЯМР в DMSO. Одержаний продукт визначили як співполімер Р(ЕНМА<sub>*x*</sub>-*b*-МАН<sub>*y*</sub>), де *x*=59 і *y*=53.

Інші полімери Р(ЕНМА<sub>*x*</sub>-*b*-МАН<sub>*y*</sub>) одержували з *x*=68 та *y*=25, а також з *x*=33 і *y*=21. Загальна структура відповідних співполімерів Р(ЕНМА<sub>*x*</sub>-*b*-МАН<sub>*y*</sub>) наведена нижче.



Формула 1.1. Загальна структура Р(ЕНМА<sub>*x*</sub>-*b*-МАН<sub>*y*</sub>), синтезованого за допомогою RAFT  
Співполімери Р(ЕНМА<sub>*x*</sub>-*b*-МАН<sub>*y*</sub>) можуть також бути одержані за допомогою NMP, ATRP, GTP та непрямой аніонної полімеризації.

Одержання інших співполімерів за допомогою RAFT-синтезу

Були синтезовані різні блоки-співполімери. Блок В одержували з різних мономерів на основі

метакрилатів, таких як ЕНМА, LMA, ODMA та TFEMA. Блок В мав у складі гідрофільні ланки, такі як МАА та НЕМА, або гідрофобні мономери, такі як ЕНМА. У цьому випадку застосовуваним для синтезу розчинником замість ізопропанолу був толуол.

Застосовували спосіб, описаний вище для синтезу  $P(ЕНМА_x-b-МАА_y)$ , який приводив, наприклад, до успішного синтезу  $P(LMA_x-b-ЕНМА_y)$  та  $P(ODMA_x-b-МАА_y)$ . Швидкості перетворення, розміри блоків та час реакції наведені в таблиці 1.2.

Для синтезу  $(PEHMA_{51}-r-PGMA_{22})-b-PMAA_{47}$  використовували наступний протокол:

а) Синтез блоку А: PGMA та ЕНМА

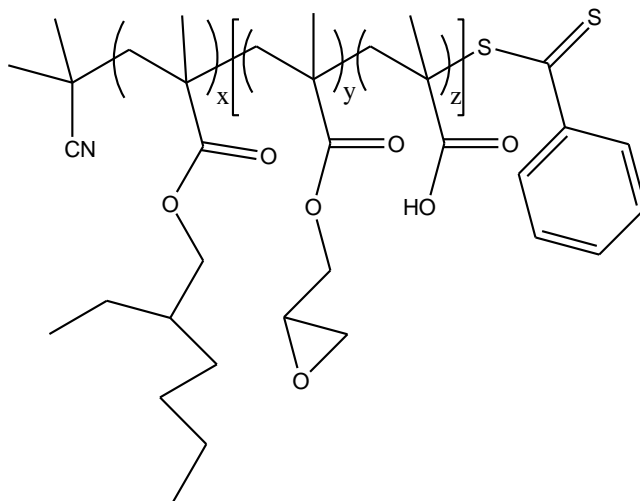
GMA (3,29 г, 23,2 ммоль, 25,6 екв.), ЕНМА (11,01 г, 55,6 ммоль, 61,3 екв.), CPDB (0,22 г, 0,9 ммоль, 1 екв.), AIBN (0,0784 г, 0,5 ммоль, 0,5 екв.) та IPA (розчинник, 24,32 г, 406,5 ммоль) додавали у двогорлу колбу з магнітною мішалкою, оснащену охолоджуючою колоною. Суміш дегазували барботуванням азотом та нагрівали до 82 °С протягом 5 годин у масляній ванні з контрольованою температурою в атмосфері азоту та потім знижували температуру до 70 °С протягом наступних 16 годин. Зразок відбирали для ЯМР-аналізу. Ступені перетворення 93 % GMA та 89 % ЕНМА виміряли за допомогою  $^1H$  ЯМР в  $CDCl_3$ .

б) Синтез блоку В із блоку А

За 30 хвилин до завершення першого синтезу, МАА (4,788 г, 55,6 ммоль, 56,4 екв.), AIBN (0,077 г, 0,5 ммоль, 0,5 екв.) та IPA (розчинник, 24,503 г, 408,7 ммоль) додавали в іншу колбу з магнітною мішалкою. Суміш дегазували барботуванням азотом.

Наприкінці першого синтезу масляну ванну з контрольованою температурою видаляли для зупинки полімеризації. Суміш, що містить другий мономер, потім переносили у вихідну двогорлу колбу через трубку. Дану колбу знову нагрівали при 82 °С протягом 4 годин у масляній ванні з контрольованою температурою (оснащеною охолоджуючою колоною) в атмосфері азоту та потім доводили до 70 °С протягом 16 годин з одержанням другого блоку співполімеру. Полімери осаджували в діетиловому ефірі та сушили у вакуумній печі при 40 °С.

Ступінь перетворення 82 % для МАА виміряли за допомогою  $^1H$  ЯМР в DMSO. Одержаний продукт визначили як співполімер  $(PEHMA_x-r-PGMA_y)-b-PMAA_z$ , де  $x=51$ ,  $y=22$  та  $z=47$ .



Формула 1.2. Загальна структура  $(PEHMA_x-r-PGMA_y)-b-PMAA_z$ , синтезованого за допомогою RAFT.

В) Використання NMP для синтезу співполімерів

У даному прикладі відповідно до протоколу, описаного в WO2007/057620-A1, одержували структури нових співполімерів за допомогою NMP-полімеризації із застосуванням NMP-агента Blocbuilder®. Хоча в даному прикладі одержували блок-співполімер із застосуванням Blocbuilder®, фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що можуть бути використані інші NMP-агенти.

NMP-синтез  $PS_x-b-(HEMA_y-r-PS_z)$

На першому етапі для синтезу PS із заданим ступенем полімеризації 55 використовували наступні умови. Стирол (15,00 г, 0,14 моль) та Blocbuilder® (1,00 г, 2,62 ммоль) додавали в 100 мл круглодонну колбу з магнітною мішалкою. Реакційну суміш у колбі дегазували барботуванням азотом протягом 20 хвилин та потім нагрівали до 90 °С у масляній ванні з регульованою температурою в атмосфері азоту. Після 78 год. 40 хв. полімеризації зразок відбирали та аналізували за допомогою  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ ). Ступінь перетворення 76,9 %

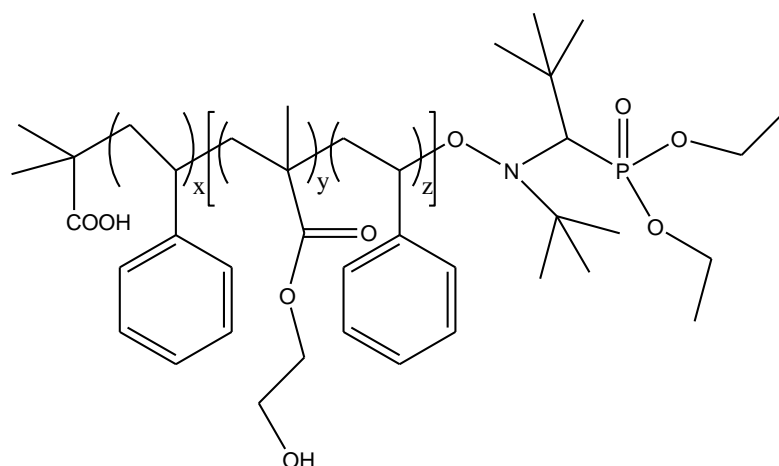
визначили за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{CDCl}_3$ , таким чином, одержаний у результаті продукт являв собою гомополімер  $\text{PS}_x$ , де  $x=42$ .

Наприкінці даного етапу додавали 15 г хлороформу для розчинення PS. Реакційну суміш осаджували краплями в 300 мл холодного метанолу та потім фільтрували на папері. Продукт сушили у вакуумній печі.

На другому етапі додавали недавно синтезований PS (1,00 г, 0,23 ммоль), стирол (0,24 г, 2,32 ммоль), HEMA (2,95 г, 22,7 ммоль) та диметилформамід (DMF, 4,02 г, 0,55 ммоль) в 50 мл круглодонну колбу з магнітною мішалкою. PS розчиняли в DMF із застосуванням ультразвукової ванни (20 хв.). Реакційну суміш у колбі дегазували барботуванням азотом протягом 20 хвилин та потім нагрівали до  $90^\circ\text{C}$  у масляній ванні з регульованою температурою в атмосфері азоту. Після 18 годин полімеризації зразок відбирали та аналізували за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР (DMSO). Ступінь перетворення 90,0 % для HEMA та 8,0 % для стиролу визначали за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР в DMSO, таким чином, одержаний у результаті продукт являв собою диблок-співполімер  $\text{PS}_x\text{-b-(HEMA}_y\text{-r-PS}_z\text{)}$ , де  $x=42$ ,  $y=90$  та  $z=8$ .

Наприкінці даного етапу для підвищення розчинності полімеру додавали 7 мл DMF. Реакційну суміш осаджували краплями в 300 мл холодного простого ефіру, а потім фільтрували на папері. Продукт сушили у вакуумній печі.

Інші  $\text{PS}_x\text{-b-(HEMA}_y\text{-r-PS}_z\text{)}$  одержували з  $x=86$ ,  $y=57$  і  $z=0$ , та з  $x=74$ ,  $y=30$  і  $z=10$ . Загальна структура відповідних  $\text{PS}_x\text{-b-(HEMA}_y\text{-r-PS}_z\text{)}$  співполімерів наведена нижче.



Формула 1.3. Загальна структура синтезованих  $\text{PS}_x\text{-b-(HEMA}_y\text{-r-PS}_z\text{)}$

С) Опис властивостей

SEC використовували для визначення середньочислової молярної маси ( $M_n$ ) та, таким чином, для демонстрації збільшення молярної маси в результаті приєднання другого блоку при полімеризації. SEC також використовували для визначення коефіцієнта полідисперсності ( $\text{PDI}=M_w/M_n$ , де  $M_w$  являє собою середньомасову молярну масу) полімерів та співполімерів, при цьому низький PDI є необхідним для одержання однакових міцел.

Зразки вводили в прилад для SEC (колонки 2 PL gel 5 Micron Mixed-c) та виконували аналіз, як описано нижче:

- Елюент мав у складі тетрагідрофуран (THF) для співполімерів  $\text{P(HEMA}_x\text{-b-MAA}_y\text{)}$  та DMF для співполімерів  $\text{PS}_x\text{-b-(HEMA}_y\text{-r-PS}_z\text{)}$  (швидкість елюювання: 1 мл/хв, час запису хроматограми: 30 хв.).

- Розрахунки (для аналізу даних) виконували з каліброваною кривою на основі полі(метилметакрилату).

- Перед введенням зразків полімерів, що містять ланки з метакрилової кислоти, для перетворення кислотних груп на складні метилові ефіри виконували реакцію метилювання, використовуючи триметилсилілдіазометан у якості метилюючого агента, з метою розчинення полімерів в THF для виконання аналізу.

- Зразки (20 мг) розчиняли в елюенті та потім відфільтровували на 0,2 мкм PTFE фільтрі в бульбашки для SEC.

Приклад SEC-хроматограми наведений на фігурі 1.4. Представлені SEC-хроматограма першого блоку  $\text{P(HEMA)}$  та хроматограма співполімеру  $\text{P(HEMA-b-MAA)}$ . Спостережуваний зсув хроматограми узгоджується з розширенням ланцюгів між обома етапами.

Таблиця 1.1

Співполімер	PDI - блок 1	PDI - блок 2
P(HEMA <sub>59</sub> -b-MAA <sub>53</sub> )	1,68	1,85
P(S <sub>42</sub> -b-[HEMA <sub>90</sub> -r-S <sub>8</sub> ])	1,31	2,03
P(S <sub>86</sub> -b-HEMA <sub>57</sub> )	1,65	1,58
P(S <sub>74</sub> -b-[HEMA <sub>30</sub> -r-S <sub>10</sub> ])	1,43	1,84
P(LMA <sub>33</sub> -b-HEMA <sub>106</sub> )	1,23	1,62

Таблиця 1.1 Показник PDI, одержаний за допомогою SEC, для деяких співполімерів, описаних у таблиці 1.2.

Використовували <sup>1</sup>H ЯМР для визначення ступеня перетворення при кожній полімеризації та ступеня полімеризації (чисельно: DP<sub>n</sub>), розрахованих відповідно для кожного блоку.

<sup>1</sup>H ЯМР виконували за допомогою 500 МГц пристрою (Bruker), в CDCl<sub>3</sub> для гомополімеру, та в DMSO для співполімеру.

Таблиця 1.2

Співполімер	Блок 1			Блок 2		
	DP <sub>n</sub> тис. (одиниць)	перетворен. /час	DP <sub>n</sub> експ. x =	DP <sub>n</sub> тис. (одиниць)	перетворен. /час	DP <sub>n</sub> експ. y =
P(HEMA <sub>x</sub> -b-MAA <sub>y</sub> ) <sup>(i)</sup>	60	98 %, 3 год. 15 хв.	59	60	88 %, 2 год. 35 хв.	53
P(S <sub>x</sub> -b-[HEMA <sub>y</sub> -r-S <sub>z</sub> ]) <sup>(ii)</sup>	80	92 %, 70 год. 30 хв.	74	y: 50 z: 10	60 %, 24 год.	y=30 z=10
P(S <sub>x</sub> -b-HEMA <sub>y</sub> ) <sup>(ii)</sup>	55	76,9 %, 78 год. 40 хв.	42	y: 100 z: 10	90 %, 18 год.	y=90 z=8
P(LMA <sub>x</sub> -b-HEMA <sub>y</sub> ) <sup>(iii)</sup>	35	95,3 %, 1 год. 30 хв.	33	106	100 %, 2 год. 05 хв.	106
P(HEMA <sub>x</sub> -b-ODMA <sub>y</sub> ) <sup>(iii)</sup>	42	95,2 %, 1 год. 15 хв.	40	70	100 %, 19 год. 00 хв.	70

Таблиця 1.2 Синтез та характеристики композиції згідно <sup>1</sup>H ЯМР; HEMA: 2-етилгексилметакрилат; HEMA: 2-гідроксietилметакрилат; MAA: метакрилова кислота; S: стирол; LMA: лаурилметакрилат; ODMA: октадецилметакрилат; перетворен.: ступінь перетворення, наведена в %; DP<sub>n</sub> тис.: заданий ступінь полімеризації; DP<sub>n</sub> експ.: розрахований ступінь полімеризації;

- i) синтез, виконаний із застосуванням RAFT в IPA;
- ii) синтез, виконаний із застосуванням NMP в DMF;
- iii) синтез, виконаний із застосуванням RAFT у толуолі.

Приклад 2 Демонстрація міцелоутворення в неполярному рідкому середовищі

Міцелярні агрегати можуть утворюватися зі співполімерів за прикладом 1. Вимірювання розподілу за розміром із застосуванням Malvern Nano Zetasizer виконували в розчинах неполярних розчинників, таких як додекан, гексан, Exxsol D140, Solvesso 200ND та Isopar V.

1. Для демонстрації утворення міцел у неполярному розчиннику, розчин (10-20 мл) співполімеру одержували шляхом розчинення порошку співполімеру в THF (Sigma-Aldrich) (1 ваг. %).

2. Як тільки полімер розчинився, другий розчинник, як зазначено в таблиці 2.1, додавали краплями, поки не була досягнута досить велика його кількість для переходу в безперервну фазу. Для вимірювання розподілу за розміром, це відбувалося при досягненні концентрації полімеру ~0,01 ваг. %.

3. Для забезпечення досягнення рівноваги суміш обережно перемішували протягом більш ніж 1 години (змішування магнітною мішалкою на низьких обертах).

Для забезпечення проведення точних вимірювань за допомогою Malvern Nano Zetasizer, концентрації розчину співполімеру змінювали таким чином, що зразок знаходився в оптимальному діапазоні для виявлення приладом досліджуваного полімеру. Вимірювання розподілу за розміром, наведені в таблиці 2.1, показують, що співполімери утворюють міцели, оскільки мінімальний виміряний діаметр дорівнює 20 нм, тоді як якщо співполімери були присутні б у якості юнімерів, то діаметр складав менше 5 нм. У всіх випадках прозорий розчин утворювався після етапу 1. Результати в таблиці 2.1 демонструють, що в кожному випадку

міцели утворювалися після етапу 3.

Приклади розчинів гідрофобних співполімерних міцел, які були одержані відповідно до загального способу, описані в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Розподіл за розміром після етапу 3 (нм)				
Додекан	Гексан	Exxsol D140	Solvesso 200ND	Isopar V
230-240	100-110	95-105	20-80	25-70

Таблиця 2.1 Вимірювання розмірів міцел співполімеру P(етил-гексил-МА(29)-b-МАА-(48)) у неполярному рідкому середовищі. Вимірювання одержані з застосуванням Malvern Nano Zetasizer.

Приклад 3. Одержання та нанесення на поверхню покриття згідно із даним винаходом

3.a. Покриття великої поверхні

Полімер або полімерна композиція, одержані згідно з даним винаходом, можуть бути нанесені на переважну підкладку, як описано далі, за допомогою будь-якого загальноприйнятого способу нанесення покриття, наприклад, без обмеження, способом розпилення. Як правило, спосіб обробки включає наступні етапи:

Етап (1) Розчинення молекул співполімеру в придатному органічному розчиннику при легкому перемішуванні.

Звичайно вибрані співполімери не характеризуються високою молекулярною вагою (співполімери, в основному, характеризуються її діапазоном від 3000 до 100000 г/моль), тому такі молекули швидко досягають рівноваги при розчиненні в доброму розчиннику.

Розчинники, які описані раніше, переважно є придатними для застосування в композиції згідно з даним винаходом.

Етап (2) Повільне додавання краплями другого розчинника, який є слабким розчинником для одного із блоків та добрим розчинником для іншого блоку, при легкому збовтуванні.

У ході процесів розчинення та змішування застосовували збовтування співполімерних систем, але, як було виявлено, воно не було визначальним, та було досить простого повільного помішування співполімерної системи. Тривалість часу перемішування залежала від системи розчинника.

Приклади розчинів міцел гідрофобних співполімерів, одержаних згідно з попереднім протоколом, описані в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Суміші	Активні речовини співполімерів	Концентрація активних речовин (ваг. %)	Етап 1: Додавання доброго розчинника		Етап 2: Додавання другого розчинника	
			Назва	Вага (г)	Назва	Вага (г)
1	PEHMA <sub>59</sub> -b-PMAA <sub>53</sub>	0,05	THF	0,20	Етил-ацетат	19,79
2		0,4	THF	0,20	Етил-ацетат	19,79
3		0,05	THF	0,8	Гексан	19,12
4		0,4	THF	0,8	Гексан	19,12
5		0,4	THF	0,96	Гексан	9
6		0,4	THF	0,96	Isopar IV	9
7		0,4	Толуол	0,96	Гексан	9
8		0,4	Толуол	0,96	Isopar IV	9
10	PEHMA <sub>29</sub> -b-PMAA <sub>48</sub>	0,4	THF	0,96	Гексан	9
11		0,4	THF	0,96	Isopar IV	9
12		0,4	Толуол	0,96	Гексан	9
13		0,4	Толуол	0,96	Isopar IV	9
14	PTFEMA <sub>59</sub> -b-PMAA <sub>51</sub>	0,4	Метанол	0,83	Гексан	19,12
15	PS <sub>22</sub> -b-PHEMA <sub>60</sub>	0,05	DMF	0,19	Етил-ацетат	19,79
16		0,8	DMF	0,72	Етил-ацетат	19,12
17		0,05	DMF	0,19	Гексан	19,79
18		0,8	DMF	0,72	Гексан	19,12



Таблиця 3.1 Опис розчину міцел гідрофобного співполімеру, одержаного згідно з даним винаходом

Етап (3) Нанесення розчину співполімеру на бажану підкладку.

Без обмеження будь-якою конкретною теорією, експериментальні дані згідно з даним винаходом вказують на те, що адсорбція співполімеру на підкладці завершується через декілька хвилин. Способи дії на підкладку розчином включають будь-які відомі методики формування покриття з розчину, такі як нанесення покриття центрифугуванням, нанесення покриття зануренням, нанесення покриття валиком, нанесення покриття щітковою машиною, нанесення покриття наливом або розпиленням, нанесення покриття валиком, нанесення покриття з видаленням надлишків за допомогою планки, оповитою дротом, нанесення покриття екструзією, нанесення покриття повітряним шабером, нанесення покриття наливом та нанесення покриття поливанням. Більш переважно занурення та розпилення гарантують, що кожна частина поверхні була змочена композицією для обробки.

Засіб для обробки може бути нанесений як на внутрішні поверхні, так і на зовнішні поверхні.

Етап (4) Висушування обробленої поверхні.

Переважно поверхня вимагає висушування після нанесення композиції для обробки. Цього можна досягти при кімнатній температурі або при більш високих температурах та/або при більш низькому тиску. Слід зазначити, що температура сушіння не підвищує експлуатаційні якості покриття, а скоріше скорочує час висушування засобу для обробки. Сушіння в умовах навколишнього середовища лише збільшить час сушіння.

3.b. Покриття окремого об'єкта

Розчин співполімеру одержували шляхом розчинення співполімеру в доброму розчиннику (толуол/THF) при слабкому збовтуванні. Після одержання гомогенного розчину додавали другий розчинник (наприклад, гексан/Isopar V) до суміші із застосуванням додавання краплями. Кінцева концентрація розчину співполімеру складала 0,4 ваг. %. Другий розчинник вибирали в якості слабого розчинника або осаджувача для одного із блоків та доброго розчинника для іншого блоку. Суміш злегка перемішували та залишали більш ніж на 2 години для того, щоб дозволити співполімерам врівноважитися в міцели. Як тільки міцелярна система досягла рівноваги, до суміші додавали 1 г розмелених на повітряному млині кристалів ТМХ (тіаметоксаму). Потім забезпечували можливість перемішування суміші перекиданням протягом щонайменше 2 годин для того, щоб забезпечити повне перемішування та, отже, забезпечити час для покриття міцелями окремих кристалів ТМХ. У таблиці 3.2 показані можливі, але не обмежуючі комбінації співполімерів та органічних розчинників, які утворюють міцели та можуть використовуватися для нанесення покриття на кристали.

Таблиця 3.2

Суміші	Активні речовини співполімерів	Етап 1 Додавання доброго розчинника		Етап 2 Додавання другого розчинника	
		Назва	Кількість (г)	Назва	Кількість (г)
1	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	Толуол	0,96	Гексан	9
2	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	Толуол	0,96	Isopar V	9
3	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	THF	0,96	Гексан	9
4	PEHMA(59)-b-PMAA(53)	THF	0,96	Isopar V	9
5	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	Толуол	0,96	Гексан	9
6	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	Толуол	0,96	Isopar V	9
7	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	THF	0,96	Гексан	9
8	PEHMA(29)-b-PMAA(48)	THF	0,96	Isopar V	9

PMAA: поліметакрилова кислота; PEHMA поліетилгексилметакрилат

Таблиця 3.2 Композиція розчинів співполімерів у неполярному гексані та в Isopar V

Розчини співполімерів з таблиці 3.2 використовували для покриття частинок ТМХ, застосовуючи раніше викладену методику. Фігури 3.1 та 3.2 демонструють, що міцели осаджували з органічних розчинів.

Фігури 3.1 та 3.2 ясно ілюструють осадження міцел із ряду органічних розчинників на поверхнях кристала, у тому числі на кути та грані ТМХ.

Приклад 4 Зшивання міцел співполімеру

Зшивання описують як фізичну та/або хімічну взаємодію між ланцюгами АВ-диблок-співполімеру. Зшивання може відбуватися або в ядрі міцел, короні міцел та/або між коронами

двох суміжних міцел.

У даному прикладі зшивання міцел співполімеру використовують для зменшення розчинності у воді кристалічного матеріалу з покриттям. Міцели, що містять АВ-диблок-співполімери осаджували на поверхні кристалів кристалічного матеріалу (наприклад, фармацевтичного засобу або агрохімікату) у рідкому середовищі на основі масла. Додавання або лінійних, або циклічних молекул діаміну до даної системи привело до зміни топології міцелярного покриття. Це також привело до зменшення швидкості вивільнення кристалічного матеріалу у воді в порівнянні із кристалічним матеріалом з покриттям з незшитих міцел співполімеру.

Приклад зшивання в масляній системі

На ТМХ наносили покриття із застосуванням того ж самого протоколу, що й у прикладі 3b.

Розчин співполімеру (10 г) одержували шляхом розчинення співполімеру (PENMA<sub>51</sub>-г-РGMA<sub>22</sub>)-b-PMAA<sub>47</sub> у доброму розчиннику (THF) при легкому збовтуванні. Після одержання гомогенного розчину додавали другий розчин (гексан) із застосуванням додавання краплями. Кінцева концентрація розчину співполімеру складала 0,4 ваг. %. Другий розчинник вибирали в якості слабого розчинника або осаджувача для одного із блоків та доброго розчинника для іншого блоку. Суміш злегка перемішували та залишали на 24 години для того, щоб співполімери врівноважилися в міцели. Коли міцелярна система досягла рівноваги, до суміші додавали 1 г розмелених на повітряному млині кристалів ТМХ. Потім забезпечували можливість перемішування суміші перекиданням протягом 24 годин, щоб забезпечити повне перемішування та, отже, дати час для покриття міцелами окремих кристалів ТМХ.

Далі проводили зшивання.

1. Діаміновою сполукою (масове та молярне співвідношення в порівнянні з функціональними групами МAA в співполімері див. у таблиці 4.1) додавали до розчину та перемішували перекиданням протягом 24 годин.

2. Потім суміш центрифугували протягом 2 хвилин при 2000 об./хв. і видаляли приблизно 9 мл надосадової рідини. Додавали ту саму кількість насиченого водного вихідного розчину ТМХ та суміш знову перемішували перекиданням протягом 30 хвилин.

3. Потім суміш центрифугували протягом 2 хвилин при 2000 об./хв. та видаляли 9 мл надосадової рідини.

4. Потім зразок висушували під вакуумом при 50 °С протягом 8 годин, видаляючи таким чином усі залишкові розчинники.

Таблиця 4.1

Засіб, що зшиває	Молярне співвідношення (карбонова кислота + епоксиди) функціональних груп у порівнянні з аміном	Маса використаного засобу, що зшиває (г)
Контроль (з покриттям, але без зшивання)	-	
Гексаметилендіамин (0,4 ваг. %)	1: 3,8	0,0348
Гексаметилендіамин (5 ваг. %)	1: 1,1	0,1566

Таблиця 4.1 Відсоткові відношення втрати ваги покритих частинок ТМХ.

Для виконання аналізу швидкості вивільнення з високою точністю зважували 45-55 мг кожного зразка в 60 мл ємності для порошку та 50 мл диспергуючого розчину (0,1 % вага/вага Aerosol OTB, 0,5 % вага/вага Morwet D425 у деіонізованій воді), додавали в момент початку відліку. Потім зразки поміщали на ролик, що обертається при 20 об./хв. Вимірювання моменту часу переходу ТМХ у розчин виконували шляхом відбору 3 мл розчину та пропускання його через 0,45 мкм фільтр. Потім фільтрат аналізували за допомогою ВЕРХ для визначення концентрації ТМХ. Аналіз проводили за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) із застосуванням Agilent 1100 (оснащеного автоматичним інжектором), 50×3,0 мм ACE 3мкм C18 КОЛОНКИ ВІД ACE, НОМЕР ЗА КАТАЛОГОМ ACE-111-0503, та рухливих фаз (А) ацетонітрил + 0,1 % мурашина кислота та (В) ASTM II вода + 0,1 % мурашина кислота. Аналіз виконували при об'ємі зразка, що вводиться, 5 мкл та температурі колонки 40 °С. Дані збирали в ряд моментів часу.

Загальний вміст ТМХ у зразках визначали зважуванням 30-50 мг кожного сухого порошку, зваженого з високим ступенем точності в алюмінієву ємність для зважування. Ємність для зважування потім поміщали в мірну колбу та додавали 50 мл ацетонітрилу. Потім вміст колби перемішували легким обертанням до утворення безбарвного розчину. Потім даний розчин

аналізували із застосуванням раніше описаних умов ВЕРХ.

У таблиці 4.2 показана кількість ТМХ, вивільненого через 1 та 4 години у відсотках від загальної концентрації ТМХ, яка виміряна за допомогою раніше описаного способу.

Таблиця 4.2

Час (години)	Полі(ЕНМА <sub>51</sub> -r-GMA <sub>22</sub> -b-MAA <sub>47</sub> ) без засобу, що зшиває	Полі(ЕНМА <sub>51</sub> -r-GMA <sub>22</sub> -b-MAA <sub>47</sub> ) зшитий (відношення GMA до HMDA 1:1,5)	Полі(ЕНМА <sub>51</sub> -r-GMA <sub>13</sub> -b-MAA <sub>21</sub> ) (відношення GMA до HMDA 1:1,5)
1	79	36	59
4	84	70	70

5

Приклад 5 Характеристика поверхні після нанесення розчину міцел із гідрофобного співполімеру

Суміш, що містить міцели, утворені зі співполімерів РЕНМА-b-PMAA у гексані (таблиця 5.1 - ряд 1), застосовували для обробки скляних мікроскопічних предметних стекол та забарвлених Q-panels (тест-панелі) за допомогою нанесення покриття зануренням, а також пластин з полі(метилметакрилату) (PMMA), поліетилентерефталата (PET) та полівінілхлориду (PVC) за допомогою нанесення покриття наливом. Обробка приводить до підвищення загальної гідрофобності поверхні, на що вказує збільшення крайового кута поверхні після обробки (таблиця 5.1)

10

15

Таблиця 5.1

	До обробки	Після обробки
Скляна панель (i)	25±1	60±2
Забарвлена Q-Panel (i)	69±2	94,6±0,6
PET (ii)	80,9±0,2	95,3±0,1
PMMA (ii)	102,9±0,2	106,2±0,1
PVC (ii)	85,3±0,1	93,7±0,2

Таблиця 5.1 Крайовий кут до та після обробки гідрофобними міцелами, утвореними із застосуванням блок-співполімерів РЕНМА-b-PMAA при 0,4 ваг. % у гексані

(i) покриття з РЕНМА59-b-PMAA53;

(ii) покриття з РЕНМА59-b-PMAA52.

Приклад 6 Застосування міцел на масляній основі для покриття активних інгредієнтів, застосовуваних у сфері прального обслуговування

Протокол, описаний у прикладі 3, використовували для покриття натрію перкарбонату міцелярним розчином співполімеру полі(PS<sub>42</sub>-b-HEMA<sub>69</sub>) при 0,4 та 5 ваг. % в DMF/Solvesso 200 - дивися фігуру 6.1.

Протокол, описаний у прикладі 3, використовували для покриття натрію карбонату міцелярним розчином полі(PS<sub>42</sub>-b-HEMA<sub>45</sub>) при 0,4 та 5 ваг. % в DMF/Solvesso 200 - дивися фігуру 6.2.

Приклад 7 Застосування міцел на масляній основі для покриття активних інгредієнтів, застосовуваних у сфері маскування смаку

Вибрали Bitrex, тому що він є найгіркішим відомим людині хімікатом та має аналогічні багатьом фармацевтичним препаратам фізичні та хімічні властивості.

На кристали денатонію бензоату (Bitrex) наносили покриття шляхом додавання розчину міцелярного співполімеру полі(ЕНМА<sub>60</sub>-b-MAA<sub>55</sub>) у концентрації 0,4 та 5 ваг. % в DMF/Solvesso.

Для покриття Bitrex використовували протокол, описаний у прикладі 3 - див. фігуру 7.1.

Візуальний контроль швидкості вивільнення

Швидкість вивільнення контролювали візуально для того, щоб порівняти Bitrex без покриття із частинками Bitrex з покриттям з 5 ваг. %. 0,4 мг зразка розмішували в 10 мл води та спостерігали протягом 8 годин. Через 15 хвилин Bitrex без покриття повністю розчинявся, тоді як через 8 годин частинки з покриттям усе ще були присутні - див. фігуру 7.2.

Вимірювання швидкості вивільнення за допомогою спектроскопії в УФ/видимій частині спектра

100 мг Bitrex без покриття в 40 мл води та Bitrex з покриттям 5 ваг. % струшували протягом 10 хвилин та відбирали зразки через різні проміжки часу. 2 мл суміші відбирали в кожний проміжок часу для аналізу.

Загальний вміст зразків визначали шляхом точного зважування 17,5 мг частинок Bitrex з покриттям 5 ваг. %, обробки ультразвуком до повного розчинення частинок з покриттям в 25 мл води та аналізу за допомогою спектроскопії в УФ/видимій частині спектра. При вимірюванні загального вмісту одержали 57,75 %. Див. фігуру 7.3.

5

Таблиця 7.1

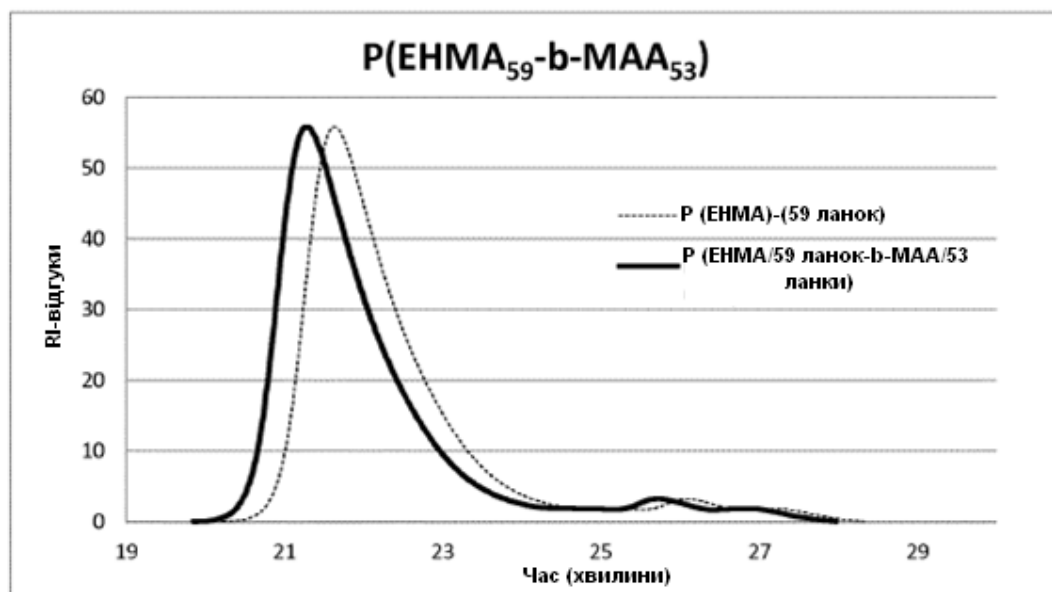
Час (хвилини)	% вивільнення Bitrex	
	Без покриття	З покриттям
5	99,6	46,5
15	99,8	64,9

Таблиця 7.1 % вивільнення Bitrex з покриттям та без покриття з міцел відносно загального вмісту, визначеного за допомогою спектроскопії в УФ/видимій частині спектра.

10

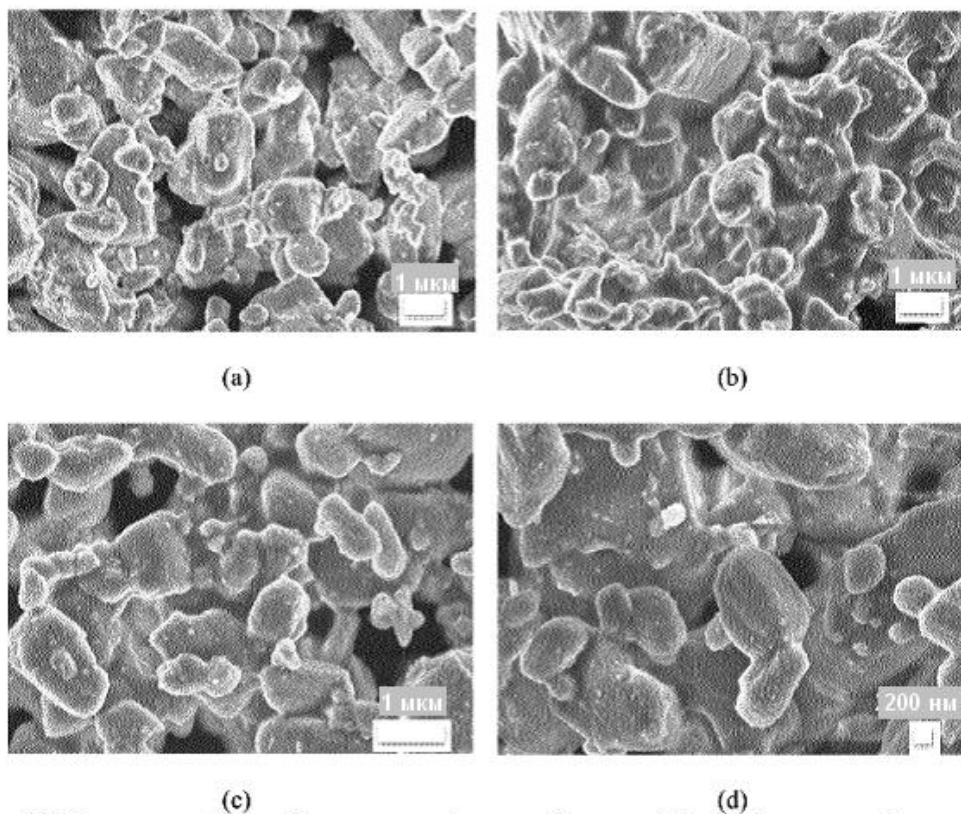
## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб нанесення на об'єкт покриття з міцел, що містять АВ-блок-співполімер, який включає етап обробки об'єкта неполярною рідиною, що містить міцели, де об'єкт являє собою агрохімічні органічні кристали.
- 15 2. Спосіб за п. 1, де співполімер має молекулярну вагу від 3000 до 100000 дальтон.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, де міцели мають найбільший розмір від 3 до 500 нм.
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де кожна міцела містить від 10 до 1000 молекул співполімеру.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де в співполімері відношення кількості ланок блока А до кількості ланок блока В складає від 1:0,1 до 1:10.
- 20 6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де міцели здатні до зшивання, та їх необов'язково зшивають до, під час або після обробки об'єкта неполярною рідиною, що містить міцели.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де ядра міцел містять хімічний продукт.
8. Спосіб за п. 7, де хімічний продукт, що входить до складу ядер міцел, являє собою
- 25 фотозахисний засіб.
9. Спосіб за п. 7, де хімічний продукт, що входить до складу ядер міцел, являє собою біологічно активну сполуку.
10. Спосіб за п. 7, де хімічний продукт, що входить до складу ядер міцел, являє собою допоміжну речовину.
- 30 11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де неполярну рідину вибирають з алканів, галогенованих розчинників, ароматичних розчинників та їх комбінацій.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де вагове співвідношення блок-співполімеру до неполярної рідини складає від 1:100000 до 1:1.
13. Об'єкт із покриттям з міцел за будь-яким з попередніх пунктів, де об'єкт являє собою
- 35 агрохімічні органічні кристали.



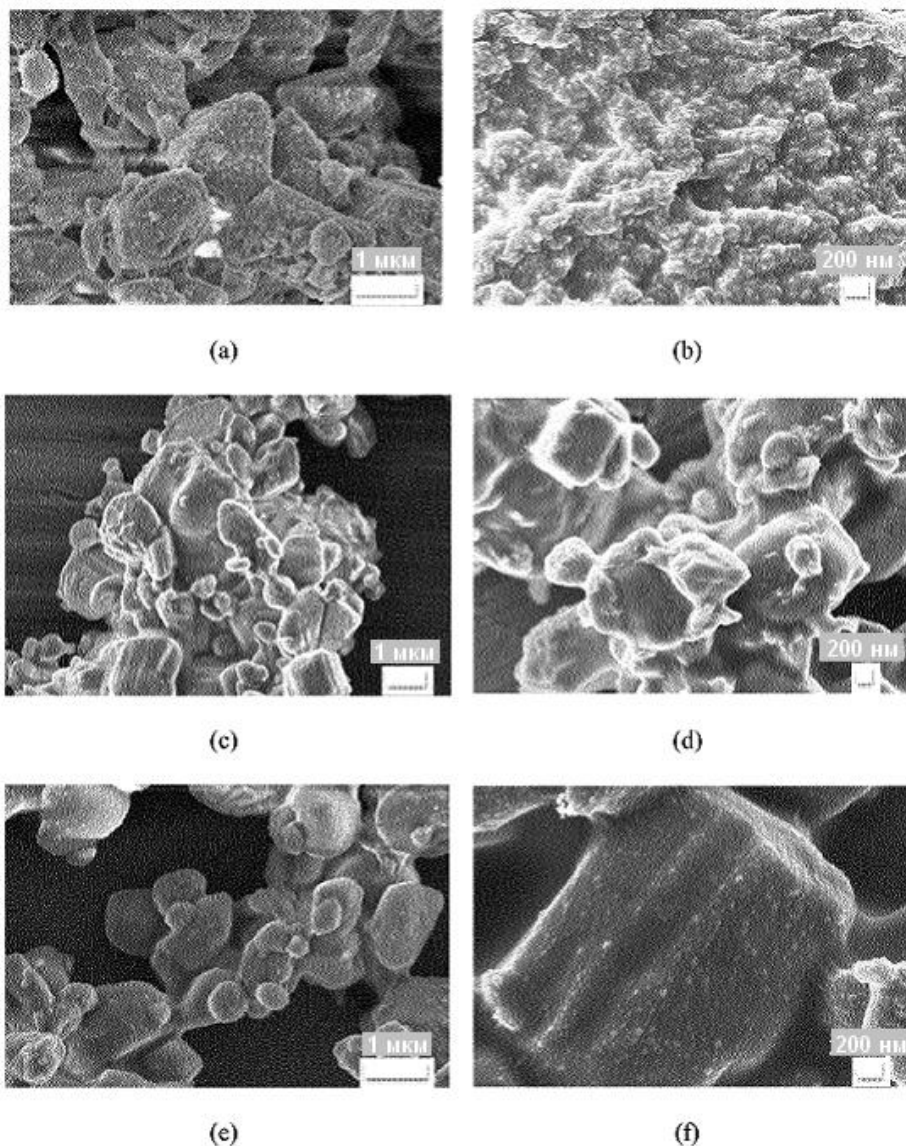
SEC-хроматограма гомополімеру P(ENMA(59)) (пунктирна лінія)  
 та співполімеру P(ENMA(59)-b-PMAA(53)) (суцільна лінія)

Fig. 1.4



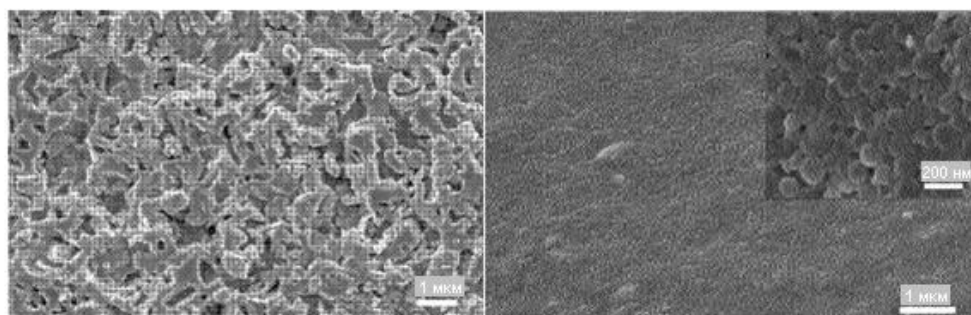
Кристали ТМХ, розмелені на повітряному млині, покриті в гексані (другий розчинник) одним шаром співполімеру РЕНМА(29)-b-РММА(48), попередньо розчиненого в толуолі (а), тетрагідрофурані (b), та РЕНМА(59)-b-РММА(53), попередньо розчиненого в толуолі (с), тетрагідрофурані (d)

Fig. 3.1



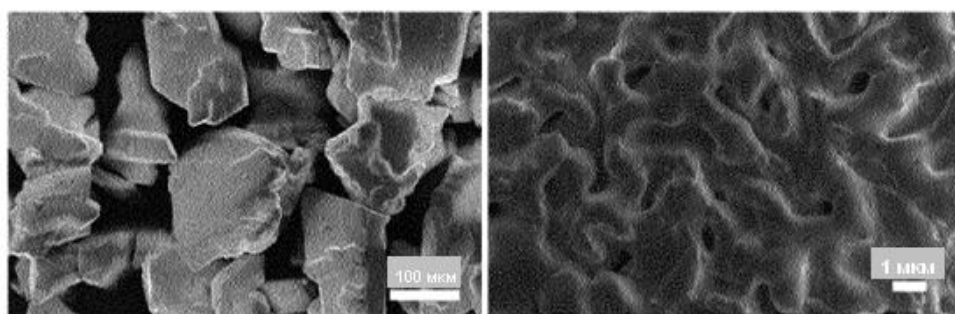
Кристали ТМХ, розмелені на повітряному млині, покриті в Isopar V (другий розчинник) одним шаром співполімеру РЕНМА(29)-b-РМАА(48), попередньо розчиненого в толуолі (a + b), тетрагідрофурані (c), і РЕНМА(59)-b-РМАА(53), попередньо розчиненого в толуолі (d), тетрагідрофурані (e + f)

Fig. 3.2



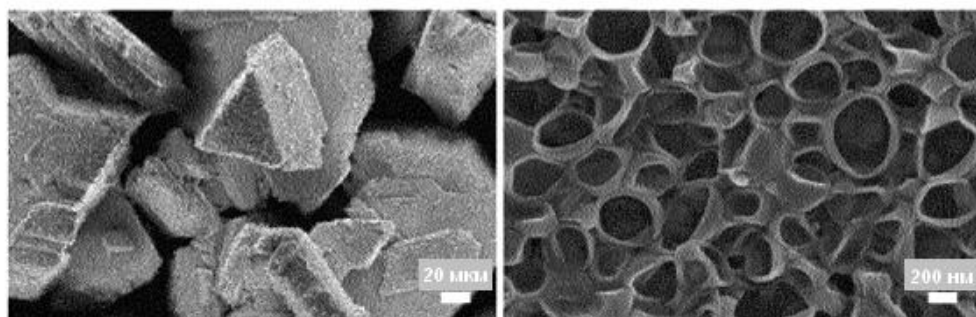
1 SEM-зображення частинки перкарбонату натрію без (а) та з (б) міцелярним покриттям з полі(PS42-*b*-HEMA69) у концентрації 0,4 ваг. %

Фіг. 6.1



(a)

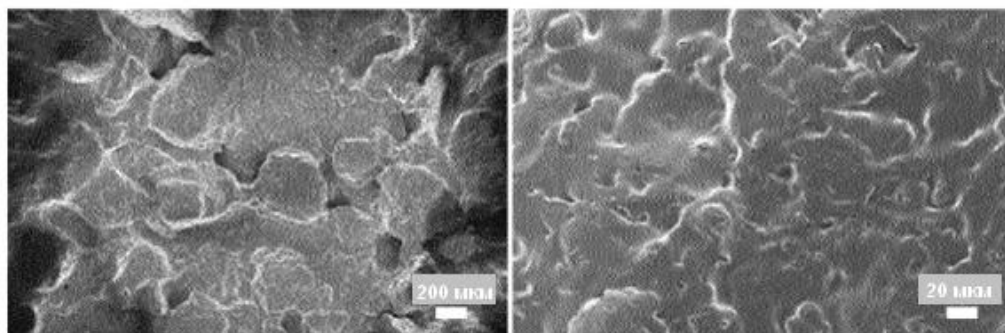
(b)



2 SEM-зображення частинки карбонату натрію без (а-б) та з (с-д) міцелярним покриттям з полі(PS42-*b*-HEMA45) у концентрації 0,4 ваг. %

Фіг. 6.2





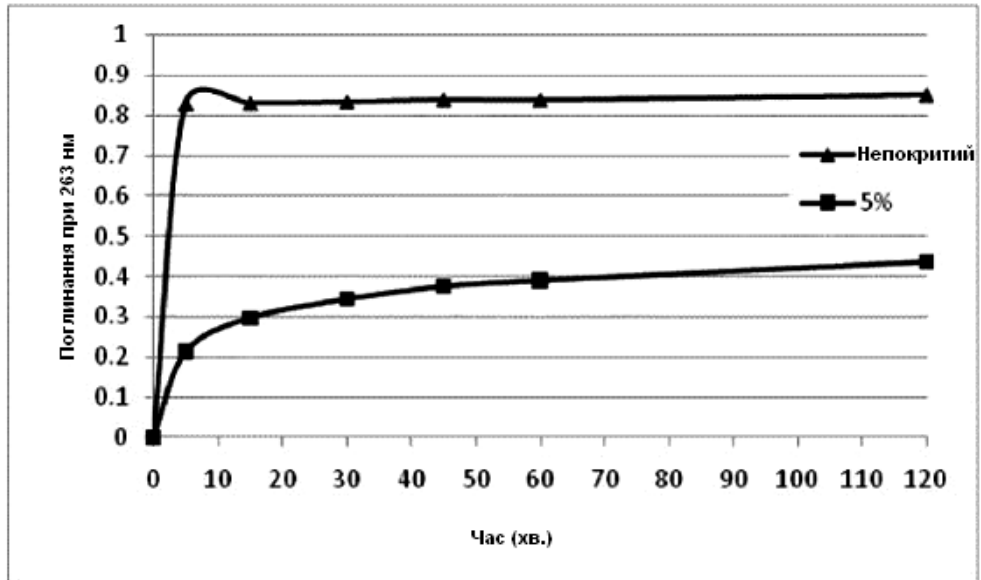
Частинки Vitrex з покриттям зі співполімеру полі(ЕНМА60-*b*-МАА55) у концентрації 5 ваг. % в THF/гексані

Fig. 7.1



Наочний знімок швидкості вивільнення (a) Vitrex без покриття, (b) Vitrex з покриттям зі співполімеру полі(ЕНМА60-*b*-МАА55) у концентрації 5 ваг. % через 10 хв.

Fig. 7.2



Крива швидкості вивільнення Вітрек без покриття та Вітрек без покриття зі співполімеру полі(ЕНМА60-Ь-МАН55) у концентрації 5 ваг. % на підставі даних спектроскопії в УФ/видимій частині спектра

Фіг. 7.3

Комп'ютерна верстка Т. Вахричева

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601