



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii

(21) Nr. cerere: **143862**

(22) Data de depozit: **22.01.90**

(30) Prioritate: **24.01.89 US/07/301458**

(41) Data publicarii cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:
30.06.93 BOPI nr. 6/93

(45) Data publicarii brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(87) Publicare internationala:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4360376

(71) Solicitant: (73)

(73) Titular: **Griffin Corporation, Valdosta, Georgia, US**

(72) Inventatori: **John Misselbrook, Larry J. McKinney, James H. Lefiles, Edwin F. Hoff jr., Elliot Bergman, US**

(54) Compozitie erbicida, microîncapsulata, procedeu de obtinere a acesteia si metoda de tratare, folosind aceasta compozitie

(57) Rezumat: Inventia de fata se refera la o compozitie erbicida, cu stabilitate imbunatatita, constituita din 10...90% un produs activ din punct de vedere agricol, ales dintre fungicide, erbicide, insecticide, nematocide, miticide si regulatori de crestere a plantelor, aflate in stare solida, in conditiile de temperatura obisnuita si microîncapsulate intr-o pelicula de polimer solubil in apa, cu formarea unor microcapsule, pelicula reprezentand intre 10 si 90% din greutatea totala a compozitiei microcapsulate, care, practic, nu contine substante care sa fie solventii ai produsului

activ. De asemenea, inventia prezintă o metoda de tratare a culturilor, utilizand aceasta compozitie microîncapsulata. Inventia mai prezintă si un procedeu de obtinere a compozitiei de microîncapsulare, prin incalzirea, pâna la topire, a produsului agricol activ, solubil in apa si cu temperatura de topire scazuta, ales dintre fungicide, erbicide, insecticide, nematocide, miticide si regulatori de crestere, care, in conditii obisnuite, se afla in stare solida, apoi amestecarea substantei active, topite, cu o solutie apoasa de polimer, capabil sa formeze pelicule.

Revendicari: 53



Invenția de față se referă la o compoziție erbicidă microîncapsulată, la un procedeu de obținere a acestei compoziții, precum și la o metodă de tratare a culturilor folosind această compoziție. Mai special, invenția se referă la forma polimorfă capsulată de trifluralin și alte erbicide, care prezintă două sau mai multe forme polimorfe și la un procedeu de obținere și de folosire a acestora. Prezentă invenție mai cuprinde de asemenea, un procedeu de microcapsulare a materialelor agricole active cu punct de topire inferior, la inițiatori de cristalizare și stabilizatori, pentru numitele materiale agricol active și la un procedeu pentru reducerea impurităților de nitrozamină, în timpul încapsulării materialelor agricol active conținând nitrozamină.

Materialele agricole active, astfel ca, pesticide, erbicide și altele asemănătoare, sunt folosite pretutindeni, în industria agricolă. Pentru comoditate în ambalare și mănuire, astfel de materiale active în agricultură sunt produse în mod tipic, sub formă de produs solid uscat, astfel ca praf, care poate fi repede amestecat cu apa. Soluția sau dispersia apoasă de material activ este apoi aplicată în mod tipic la o zonă, care trebuie să fie tratată prin sprayere.

Cu scopul de a produce soluții apoase sau dispersii apte pentru aplicare prin sprayere, materialul agricol activ, trebuie să fie sub o formă, care poate fi rapid încorporată în apă. Materialul agricol activ el însuși este de obicei insolubil în apă sau are o solubilitate în apă inacceptabil de scăzută. De aceea, este de obicei necesar să se trateze materialul agricol activ, în așa fel ca să-i mărească capacitatea de a se combina cu apa.

O astfel de metodă pentru tratarea materialelor agricole active este microcapsularea. De exemplu, Brevetul US nr. 4280833 dezvăluie un procedeu, prin mi-

crocapsularea materialelor nemiscibile cu apa, astfel ca erbicide, și în mod special, trifluralina. Procedul de microcapsulare implică o fază apoasă conținând un emulgator și o fază organică. Faza organică constă dintr-un material nemiscibil cu apa, astfel ca trifluralina și polimetilenpolifenilizocianatul. Faza organică este adăugată la faza apoasă cu agitare pentru a forma o dispersie de picături mici de fază organică în apoasă. Apoi, la dispersie se adaugă o amină polifuncțională. Amina polifuncțională reacționează cu izocianatul pentru a forma un înveliș capsulă de pliuree în jurul picăturii de erbicid. Acest tip de procedeu de microcapsulare este numit policondensare interfacială. Alte brevete care implică microcapsularea prin procedee de policondensare includ brevetele US nr. 4360376 ; 4417916 ; 4563212 ; 3429827 ; 3577515 ; 3959464 și 4640709.

Alt procedeu folosit pentru încapsularea materialelor active agricole este uscarea prin sprayere. Brevetul SUA nr. 4244836 se referă la un procedeu de microcapsulare, folosind uscarea prin sprayere. În acest procedeu, un lichid, fază insolubilă în apă, este dispersat într-o fază apoasă. Lichidul, fază insolubilă în apă, poartă materialele, astfel ca agenții de protecție a plantelor. Faza apoasă este o soluție de alcool polivinilic, solubil în apă. Faza insolubilă este dispersată în faza apoasă, folosind un dispozitiv de agitare sau de omogenizare, în așa fel ca să producă picături ale fazei insolubile în apă de diametrul 1 la 50 de μ , în interiorul fazei apoase. Dispersarea este apoi atomizată în curent de aer fierbinte (spray uscat). Uscarea prin sprayere deshidratează dispersia apoasă și produce un produs microcapsular de pulbere uscată. Alte brevete care utilizează tehnica de uscare prin sprayere pentru microcapsulare includ brevetele US nr. 4286020 ; 4353926 și 4690786.

Materialele active, care pot fi micro-

capsulate, includ agenți de protecție a plantelor, astfel ca erbicide. Multe erbicide convenționale, în special, erbicide pe bază de dinitroanilină, conțin impurități nitrozoaminice. Deoarece nitrozaminele sunt cancerigene recunoscute și deoarece reglementările guvernamentale curente limitează cantitatea de nitrozamine pe care pot să o conțină erbicidele, este de dorit, să se reducă nivelul de nitrozamine prezente în erbicide, în special în trifluralină. Sunt cunoscute diferite metode pentru reducerea nivelului de impurități nitrozaminice în erbicide, așa cum arată brevetele US nr. 4335260; 4338473 ; 4440962 ; 4501608 și 4537992. Aceste metode cunoscute de reducere a contaminării cu nitrozamină totuși implică procese chimice complicate și relativ costisitoare. Ca urmare, de mult timp, a fost gândit un procedeu relativ simplu, eficient și necostisitor, pentru reducerea impurităților nitrozaminice în erbicide.

Este cunoscut că unele erbicide există în două sau mai multe forme. De exemplu, Brevetul US nr. 4082357 dezvăluie că N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina (de asemenea cunoscut ca N-(1-etilpropil)-3,4 -dimetil-2,6-dinitrobenzenamina) există în două forme polimorfe, distincte: o formă microcristalină galbenă și o formă macrocristalină portocalie. Forma polimorfă galbenă, cu toate că este considerată mai puțin stabilă decât cea polimorfă portocalie, are avantajul că depunerea din dispersie apoasă fiind mai slabă, implică dispozitiv de sprayere. Forma polimorfă galbenă se află în N(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina, care lent se convertește la forma polimorfă portocalie, cu timpul. Cu toate acestea, când se adaugă dioctil sulfosuccinat de sodiu la N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina topită, urmată de răcire, solidificarea și conversia la un praf umectabil, compusul produce dispersii apoase, stabile, din for-

ma polimorfă galbenă. Producerea de dispersii erbicide, care sunt mai stabile decât dispersiile erbicide cunoscute, este deci, de dorit.

5 Vorbind în general, prezenta invenție se referă la compoziții erbicide, într-o formă polimorfă dorită și la un procedeu pentru microcapsularea numitelor compoziții erbicide. Mai special, prezenta invenție include
10 o compoziție erbicidă cuprinzând *alfa*, *alfa*, *alfa*-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidina (trifluralin), având o formă polimorfă, caracterizată printr-o culoare galbenă și un punct de topire de aproximativ 41 ... 43°C. Prezenta invenție, de asemenea, include o metodă de folosire a
15 formei polimorfe galbene de trifluralină ca erbicid. În plus, prezenta invenție include o metodă de microcapsulare a materialelor agricole active, cu punct de topire inferior, astfel ca trifluralina. Procedul de microcapsulare cuprinde fazele de încălzire a materialului activ agricol, cu punct jos de topire, nemiscibil cu apa, la stadiu de topire. Mate-
20 rialul activ topit este combinat cu o soluție apoasă de polimer, care formează peliculă, solubil în apă, la o temperatură suficientă ca să mențină materialul activ în starea sa topită. Materialul activ este apoi dispersat sau emulsionat în soluție apoasă, astfel că materialul activ are o mărime inițială de
25 aproximativ între 0,1 și 10 μ. Dispersia sau emulsia, care rezultă, este apoi uscată prin sprayere la o temperatură între aproximativ 50 și 200°C, astfel ca microcapsularea materialului activ în polimer să aibă loc.

Într-un aspect al invenției, materialul activ, care este microcapsulat, reprezintă o formă polimorfă galbenă de trifluralin (*alfa*, *alfa*, *alfa*-trifluor-2,6-dinitro-N,N-n-propil-*p*-toluidină). În alt aspect al invenției, materialul activ care este microcapsulat este din grupul constând din N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitro-benzenamină; 3,5-
30 -dibrom-4-hidroxibenzonitril octanoat; 4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitril octanoat și me-

til -N,N-dimetil-N-[(metilcarbonil)-oxi]-1-tiooxamimidat.

Într-o altă întruchipare, invenția cuprinde o metodă de microcapsulare a formei polimorfe dorite, a materialului activ agricol cu punct de topire înalt. Procedul de microcapsulare cuprinde fazele de mărunțire a materialului activ, cu punct înalt de topire, nemiscibil cu apa, într-o mărime a particulelor inițial de aproximativ între 0,1 și 5 μ . Materialul activ mărunțit este apoi combinat cu o soluție apoasă a unui polimer solubil în apă, care formează peliculă, astfel că materialul activ este dispersat sau emulsionat în numita soluție apoasă. Dispersia sau emulsia care rezultă este apoi uscată prin sprayere la o temperatură între circa 50 ... 220°C, astfel ca materialul activ să se microcapsuleze în polimer.

Într-un aspect al invenției, materialul activ este tetraclorizoftalonitril (clorotalonil). Într-un alt aspect al invenției materialul activ este 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-s-triazina (atrazina).

De asemenea, invenția cuprinde o metodă de reducere a impurităților nitrozaminice în erbicide. Metoda cuprinde fazele de dispersie sau emulsionare a erbicidului conținând nitrozamină într-o soluție apoasă a unui polimer, care formează peliculă, astfel că numitul erbicid dispersat sau emulsionat are o mărime a particulelor între aproximativ 0,1 și 10 μ . Dispersia sau emulsia, care rezultă, este apoi uscată, prin sprayere la o temperatură între circa 50 și 220°C, astfel încât să microcapsuleze erbicidul în polimer, când cantitatea de nitrozamină în numitul erbicid microcapsulat este redusă. Într-un aspect al invenției materialul activ este trifluralina.

Invenția mai cuprinde o metodă de producere a formei polimorfe dorite de materiale active, care prezintă două sau mai multe forme polimorfe alterabile sub

influența căldurii. Metoda cuprinde fazele de încălzire la starea topită a unui material activ, nemiscibil cu apa, care prezintă două sau mai multe forme polimorfe, alterabile la căldură, materialul activ aflându-se în stare polimorfă înaintea încălzirii. Materialul activ topit este apoi combinat cu o soluție apoasă de polimer, care formează pelicula, solubil în apă, la o temperatură suficientă ca să mențină materialul activ în stare topită. Materialul topit este apoi dispersat sau emulsionat în soluție apoasă, astfel că materialul activ are inițial o mărime a particulelor cuprinse între aproximativ 0,1 și 10 μ . Dispersia sau emulsia, care rezultă, este apoi uscată prin sprayere, astfel că materialul activ este microcapsulat în polimer. Materialul activ microcapsulat este apoi răcit la o temperatură sub punctul de topire al materialului activ, când materialul activ microcapsulat este în altă formă polimorfă.

Ca urmare, un obiect al prezentei invenții este de a furniza compoziții agricole active, îmbunătățite. Alt obiect al prezentei invenții este de a furniza ca erbicide forma polimorfă dorită a erbicidelor, în special trifluralină. Invenția prezintă o metodă îmbunătățită de microcapsulare a materialelor active agricol, cu punct inferior de topire. Un alt obiect al prezentei invenții este de a furniza o metodă îmbunătățită de microcapsulare a trifluralinei, și de a furniza erbicide având stabilitate îmbunătățită. Alt obiect al prezentei invenții este de a furniza trifluralină sub formă solidă care curge liber. Invenția tratează un procedeu de obținere a erbicidelor polimorfe într-o formă, având activitate biologică îmbunătățită. Alt obiect al prezentei invenții este de a furniza materiale active agricol microcapsulate, care sunt capabile de a-și schimba forma, de la forma solidă, prin punctul de topire al materialului topit, la forma fluidă și înapoi la forma solidă. Invenția prezintă o metodă îmbunătățită de microcapsulare a materialelor active agricol cu

punct de topire ridicat. Alt obiect al prezentei invenții este de a furniza o metodă îmbunătățită de reducere a impurităților nitrozoaminice în erbicide. Un obiect în plus al prezentei invenții este de a furniza o metodă de convertire a materialelor active agricol de la o formă polimorfă la alta și menținând sau conservând materialul activ în altă formă polimorfă.

Invenția prezintă avantajul obținerii unei compoziții microîncapsulate cu activitate biologică îmbunătățită, materialul activ încapsulat având forme polimorfe.

Pentru înțelegerea invenției se dau mai jos următoarele figuri:

- fig. 1, ilustrare grafică simplificată a deshidratării unei picături de emulsie;

- fig. 2, ilustrare grafică simplificată a picăturii de emulsie din fig. 1, după uscare, prezentând trifluralina capsulată;

- fig. 3, trasare calorimetrică diferențială amănunțită a trifluralinei portocalie, polimorfă;

- fig. 4, trasare diferențială, calorimetrică, amănunțită a trifluralinei polimorfe, gălbuie;

- fig. 5, trasare calorimetrică, diferențială a amestecului de trifluralină polimorfă, galbenă și portocalie.

Invenția se referă la microcapsularea materialelor active agricol astfel ca, erbicide, insecticide, fungicide, nematocide, miticide și regulatori ai creșterii plantelor. Materialele active agricol folosite în prezenta invenție pot fi grupate, în general, în două tipuri de compuși: cu punct jos și cu punct ridicat de topire. Materialele active agricol cu punct jos de topire sunt, în general, acelea care au punct de topire sub aproximativ 130°C; materialele agricole active cu puncte ridicate de topire sunt, în general, acelea care au punctele de topire peste aproximativ 130°C. Aceste materiale agricole active sunt, de asemenea, solide în condiții ambiante sau la temperatura camerei (aproximativ 20°C).

Prezenta invenție dezvăluie un procedeu pentru microcapsularea materialelor active agricol cu punct inferior de topire. În acest proces cu punct de topire coborât, natura chimică a materialului activ agricol este în general necritică. Cu privire la proprietățile fizice, materialul agricol activ trebuie să fie substanțial nemiscibil cu apa și desigur trebuie să aibă punct de topire coborât, după cum s-a arătat mai sus. Materialul agricol activ trebuie să fie substanțial inert, cu privire la materialul care formează peretele microcapsular, după cum va fi descris mai departe.

Procedeul de microcapsulare, cu punct de topire coborât, este realizat mai întâi, furnizând o soluție apoasă dintr-un polimer solubil în apă, care formează peliculă. Materialul agricol activ cu punct coborât de topire este apoi încălzit la o temperatură peste punctul de topire al său, astfel că materialul în mod normal solid, devine lichid. Materialul activ topit este apoi combinat în fază apoasă. Temperatura fazei apoase trebuie să fie în așa fel că dacă se adaugă aici materialul activ topit, să rămână topit. Vorbind, în general, deci temperatura fazei apoase trebuie să fie la sau deasupra punctului de topire al materialului activ. Materialul activ este apoi dispersat sau emulsionat în fază apoasă prin agitare sau amestecare viguroasă, cu aparatură potrivită bine cunoscută în specialitate, astfel ca mixere cu mare turație sau omogenizatoare. Obiectivul acestei faze de dispersie sau emulsionare este de a converti materialul activ topit într-o pluralitate de picături lichide foarte mici, uniform dispersate în faza apoasă. Ca urmare, faza de dispersie sau emulsionare trebuie să fie condusă în așa fel ca să furnizeze picături de material activ lichid, având o mărime inițială a particulelor de aproximativ între 0,1 și 10 μ ; preferabil, aproximativ între 0,8 și 2,0 μ .

Dispersia sau emulsia care rezultă, a ma-

terialului activ în fază apoasă, este apoi uscată prin sprayere, folosind echipament de uscare prin sprayere, care este bine cunoscut specialiștilor în domeniu. Scopul uscării prin sprayerea dispersiei sau emulsiei este de a deshidrata (fig. 1) și a forma astfel un perete capsular din polimer, care formează peliculă, în jurul picăturilor de material activ. În scopul de a realiza această fază de deshidratare, dispersia sau emulsia este uscată prin sprayere la o temperatură între aproximativ 50 și 220°C. În condițiile convenționale ale echipamentului de uscare prin sprayere, uscarea prin sprayere trebuie să fie condusă, folosind o temperatură de intrare a aerului de aproximativ între 110 și 220°C, de preferință, aproximativ între 180 și 200°C. Este folosită temperatura de ieșire a aerului de aproximativ între 50 și 120°C, preferabil, de aproximativ între 90 și 110°C. Procedul de uscare prin sprayere produce un produs uscat, care curge liber, conținând materialul activ. Produsul care curge liber, conținând ingredientul activ, format prin procesul de uscare prin sprayere va avea, în general, o mărime a particulelor de aproximativ între 10 și 500 μ (fig. 2).

După cum s-a arătat mai sus, natura chimică a materialului activ agricol cu punct coborât de topire nu este, în general, critică în procesul de capsulare cu punct coborât de topire. Exemple de materiale active agricole cu punct inferior de topire, care pot fi folosite în prezenta invenție sunt următoarele: Senoxan, Cycloxidim, Chloropham, Diclofop-Metil, alaclor, Flucoralin, Bromoxinil Octanoat Ester, Ioxinil octanoat ester, Trifluralin Pendimetalin, Ciometrinil, Etalfluralin, Benfluralin, Oxifluorfen, Etfumesat, Flamproo-Isopropil, Napropamidă, Benazolin ester Monolinuron, Flamprop-Metil, Bifenox, Fenoxaprop-Etil, Profam, Oxidizon, Mecoprop, Propenil, Prometon, Quiza-

lofop-etil, Linuron, Izocarbamid, Metobromuron, Clorbromuron, Dazomet, Neburon, Terbutrin, Clometoxinil, Hexazinone, Diclclorprop, MCPA, Prometrin, Carbetamid, Metabenzitazon, Desmedipam, Metazole, Terbumeton, Prodiamine, Metribuzin, Quinalfos, Butocarboxim, Permetrin, EPN, Metiadathion, Clorpirifos, Fosalon, Dime-toat, Metharmidofos, Fenpropatrin, Sali-thion, Fenoxicarb, Azinfos-Etil, Ciperme-trin, Tetramethin, Azinfos-Metil, MTMC, Metomil, Xilil carb, Cloetcarb, Triclorfen, Acetat, Amitraz, MIPC, Propoxur, amino-carb, Aldicarb, Deltametrin, Trimetacarb, Dioxacarb, Metiocarb, Beniocrab, Vamido-tion Oxamil și Hexitiazox.

Cantitatea de material activ care se adau-gă în faza apoasă nu este în mod special critică, dar este în general cuprinsă între aproximativ 5% și 75% în greutate; de preferință între aproximativ 30% și 50% în greutate. Faza apoasă cuprinde o soluție de aproximativ între 1% și 50% în greutate; de preferință între aproximativ 5% și 20% în greutate, de polimer solubil în apă, care formează pelicula. Când se folosesc con-centrațiile arătate de material activ și de polimer pelicologen, materialul activ repre-zintă aproximativ între 10% și 90% în greutate; preferabil aproximativ între 50% și 90% în greutate, din produsul micro-capsulat finit.

Polimerii pelicologeni, solubili în apă, care pot fi folosiți în legătură cu prezenta invenție, nu sunt, în mod special, critici. Poate fi folosit orice polimer pelicologen, solubil în apă. Exemple de polimeri pelicu-logeni, solubili în apă, care pot fi folosiți sunt: alcool polivinilic, polivinilpirolidonă, amidonuri, amidonuri modificate, algați, hidroxi-alchil celuloze, derivați de hidroxi-al-chil celuloze poli (acid acrilic), homologii și sărurile acestuia, poliacrilamidă, gume naturale astfel ca guma arabică, dextrine și proteine, astfel ca gelatina și cazeina. Un polimer pelicologen, solubil în apă, în spe-

cial utilizat este alcoolul polivinilic, având un grad de hidroliză între aproximativ 85% și 90% și o greutate moleculară între aproximativ 10000 și 100000, preferabil între aproximativ 1000 și 130000.

Aditivii, pentru a modifica natura peretelui polimeric al microcapsulei, pot fi, de asemenea, adăugați în faza apoasă. Exemple de astfel de aditivi sunt agenții de plastifiere, agenții de umezire și agenții de antiaglomerare.

Ca parte a acesti invenții prezente, s-a descoperit că unele materiale active agricol există în mai mult decât o formă polimorfă, ale cărei proprietăți au fost preferate. Aceste materiale active există, în general, într-o formă polimorfă, în starea lor naturală. Această stare naturală este de obicei forma polimorfă cea mai stabilă. Unele din aceste materiale active pot fi schimbate de la forma polimorfă cea mai stabilă la o altă formă polimorfă mai puțin stabilă prin încălzirea materialului activ și apoi răcirea, pentru a produce forma dorită. În general, încălzirea materialului activ la o temperatură peste punctul său de topire, va converti cel puțin o parte din materialul activ de la for-

ma polimorfă stabilă, la forma polimorfă cea mai puțin stabilă la resolidificare. Un grad mai mare de conversie este obținut, dacă materialul activ este răcit potrivit din forma sa topită. În plus, s-a descoperit că un tratament adițional prin căldură, ușor deasupra punctului de topire al materialului activ, produce la solidificare, un grad înalt de conversie la forma polimorfă cea mai puțin stabilă.

Materialele active agricol, care au fost descoperite că există în două sau mai multe forme polimorfe includ *alfa*, *alfa*, *alfa*-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidin; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamina; tetraclorisofalonitril, 2-clor-4-etilmino-6-izopropilamino-S-triazina, 4-hidroxi-3,5-diiod-benzonitril octanoat; și metil-N,N-dimetil-N-[(metil-carbonil)-oxi]-1-thiooxamidat. Dintre materialele agricole active arătate, toate au punct de topire scăzut, sunt nemiscibile cu apa, cu excepția tetraclorisofalonitril și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-S-triazina, care are punct de topire ridicat. Următorul tabel inserează materialele active relatate mai sus, culoarea și punctele de topire a ambelor lor forme polimorfice.

Tabelul 1

Materialul activ	Polimorfă stabilă		Polimorfă mai puțin stabilă	
	culoare	punct de topire (°C)	culoare	punct de topire (°C)
<i>alfa</i> , <i>alfa</i> , <i>alfa</i> -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil- <i>p</i> -toluidină	portocaliu	46 ... 49°C	galben	41 ... 43°C
N-(1-etilpropil) 3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină	portocaliu	56 ... 59°C	galben	52 ... 55°C
tetraclorisofalo nitril	alb	250 ... 251°C	alb	247 ... 24°C
4-hidroxi-3,5-diiodbenzonitril octanoat	tanin	57 ... 59°C	tanin	53 ... 56°C

(continuare tabel 1)

Materialul activ	Polimorfă stabilă		Polimorfă mai puțin stabilă	
	culoare	punct de topire (°C)	culoare	punct de topire (°C)
metil-N,N-dimetil-N-[(metilcarbonil)oxi]-1-tiooxamimidat	alb	108 ... 110°C	alb	100 ... 102°C
2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-S-triazina	alb	182 ... 185°C	alb	174 ... 178°C

În plus fig. 3 arată punctul de topire al formei polimorfe portocalii de trifluralină; fig. 4 arată punctul de topire al formei polimorfe galbene de trifluralină și fig. 5 arată punctele de topire relative ale amestecului de forme polimorfe galben și portocaliu ale trifluralinei. Aceste trăsături arată clar endoterma distinctivă de topire a celor două forme polimorfe de trifluralină.

Procedeu de încapsulare cu punct de topire inferior, din prezenta invenție, este, în special, bine potrivit, pentru folosirea materialelor active agricole, polimorfe, alterabile la căldură, arătate mai sus. În condițiile ambiante, forma polimorfă cea mai puțin stabilă tinde să revină la forma cea mai puțin stabilă. Totuși s-a descoperit, în mod neașteptat, că la microcapsularea materialului activ, în forma polimorfă cea mai puțin stabilă, materialul activ este conservat și menținut în forma polimorfă cea mai puțin stabilă. Procesul de microcapsulare deci furnizează un mecanism la care forma polimorfă cea mai puțin stabilă a materialului activ poate fi făcută stabilă la depozitare pentru perioade de timp lungi sau cel puțin poate fi conservată în forma polimorfă cea mai puțin stabilă, până la timpul de folosire.

Este, de asemenea, un alt aspect al in-

venției, care a fost descoperit în mod neașteptat, că unele materiale polimorfe active, la care s-a referit mai sus, au o activitate biologică mai mare în forma polimorfă mai puțin stabilă, decât în forma polimorfă mai stabilă. De exemplu, forma polimorfă galbenă de trifluralin desfășoară o mai mare activitate erbicidă decât o face forma polimorfă portocalie de trifluralin. Unele dintre formele polimorfe mai puțin stabile ale materialelor active posedă de asemenea proprietăți fizice mărite, peste forma polimorfă stabilă în condițiile dispersabilității în apă și stabilitate a dispersiilor apoase ale acestora. De exemplu, forma polimorfă galbenă de trifluralină posedă proprietăți mai bune privind dispersabilitatea în apă și stabilitatea la depozitare decât forma polimorfă portocalie de trifluralină.

Materialele agricole active polimorfe, cu punct de topire inferior sunt prelucrate în procesul de microîncapsulare cu punct inferior de topire, conform prezentei invenții, în același fel ca alte materiale active cu punct inferior de topire, descrise mai înainte. Inițial, materialul activ cu punct de topire inferior, topit, este în forma sa polimorfă stabilă cea mai bună. Materialul activ este apoi combinat cu soluție apoasă de polimer pelriculogen și combinația este agitată în așa fel să se disperseze sau să emulsioneze materialul activ topit în faza

apoasă. Emulsia sau dispersia care rezultă este apoi uscată prin sprayere, astfel că materialul activ să se microcapsuleze. Produsul, care rezultă, este un praf uscat, care curge liber sau sub formă de granule.

Urmând încălzirea, asociată, cu uscarea prin sprayere, materialul activ microcapsulat la temperatura ambiantă va reveni. La temperaturile ambiante, materialul activ, cu microcapsule în el, va reveni la faza solidă. În general, resolidificarea materialului activ, urmare a topirii și uscarea prin sprayere a materialului activ, convertește materialul activ de la forma stabilă polimorfă la forma polimorfă cea mai puțin stabilă. Așadar, rezultatul procesului de microcapsulare este microcapsularea formei polimorfe cea mai puțin stabilă a materialului activ.

Prin permiterea de mai multe ori a microcapsulelor de a reveni la temperatura ambiantă sau a camerei (aproximativ 20°C), conversia materialului activ de la forma polimorfă stabilă la forma polimorfă cea mai puțin stabilă poate să nu fie o conversie completă. Așadar, cu scopul de a mări procentajul de conversie la forma polimorfă cea mai puțin stabilă, microcapsulele sunt rapid răcite, urmând uscarea prin sprayere la o temperatură de aproximativ între -20°C și 30°C; preferabil aproximativ între -5°C și 5°C. După faza de răcire, când microcapsulele sunt returnate la temperaturi ambiante, gradul de conversie al materialului activ este îmbunătățit la forma polimorfă cea mai puțin stabilă.

S-a descoperit mai departe că gradul de conversie al materialului activ de la forma polimorfă stabilă la forma polimorfă cea mai puțin stabilă poate fi îmbunătățit prin supunerea microcapsulelor la o temperatură joasă, relativ prelungită, prin tratamentul cu căldură, urmat de faza de răcire. Ca urmare, după faza de răcire, mi-

crocapsulele pot fi încălzite la o temperatură deasupra punctului de topire a materialului activ; de preferință, la o temperatură de aproximativ între 50° ... 60°C, pe o perioadă de timp suficientă să îmbunătățească conversia la forma polimorfă cea mai puțin stabilă; preferabil aproximativ între 30 și 80 min. Rezultatul acestei faze de tratament de încălzire adițională este că gradul de conversie al materialului activ la forma polimorfă cea mai puțin stabilă este îmbunătățit.

În plus, la cea de-a doua fază de tratament prin încălzire, s-a descoperit că gradul de conversie al materialului polimorfic activ poate fi mărit prin folosirea de inițiatori de cristalizare sau stabilizatori. Materialele care au fost găsite că ajută promovarea formării (cristalizării) sau stabilizează și mențin materialul activ în forma polimorfă cea mai puțin stabilă, includ: acizi și săruri organice, astfel ca acidul benzoic, benzoatul de sodiu, acidul salicilic; acidul 3-hidroxibenzoic și acidul 4-hidroxibenzoic; dinitroanilinele, astfel ca N-(1-etilpropil)-3, 4-dimetil-2, 6-dinitrobenzamina; 3,5-dinitro-N⁴, N⁴-dipropilsulfanilamida, și 2-dipropilamida-3, 5-dinitrobenzotrifluorida; și agenți activi de suprafață astfel ca polioxietilen (2) cetil eter, polioxietipen (8) stearat, dietilen glicol monostearat, polietilenglicol 400 monostearat, sorbitan monostearat, sorbitan monooleat, sorbitan trioleat, polioxietilen (20) sorbitan monolaurat, polioxietilen (20) sorbitan monooleat și nonilfenol-4-moli etoxilat.

Materialele care au fost găsite că ajută menținerea sau stabilizarea materialului activ în forma polimorfă cea mai puțin stabilă includ: agenți activi de suprafață ca: sodiu sau calciu dodecil benzen sulfonat, tetrasodium N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfo-succinamat, dioctil ester de sodiu sulfosuccinic acid, sodiu N-metil-N-oleil taurat, sorbitan monolaurat, tetrametil decinediol și dodecilfenol-9 moli etoxilat.

Inițiatorii de cristalizare pot fi adăugați la faza apoasă, anterioară dispersiei sau emulsionării, al materialului activ de acolo. După o altă alternativă, inițiatorii de cristalizare pot fi adăugați la materialul activ topit, înainte de dispersie sau emulsionarea în fază apoasă. Cantitatea de inițiator de cristalizare care se adaugă la faza apoasă sau materialul activ topit, este aceea care este eficientă pentru a promota formarea formei polimorfice dorite, în general între aproximativ 0,1% și 10% în greutate; preferabil, între aproximativ 0,5% și 2% în greutate.

Prin folosirea inițiatorilor de cristalizare a prezentei invenții s-a descoperit, în mod neașteptat, că forma polimorfă cea mai puțin stabilă de material activ, după ce a fost microcapsulat, poate fi ciclat prin temperatură repetată, prin punctul de topire al materialului activ și la răcire la temperatura ambiantă sau la temperatura camerei, se va întoarce la solid, forma polimorfă cea mai puțin stabilă. Astfel de condiții de temperatură, care ciclează, s-au găsit adesea în condiții tipice de depozitare. Deci, folosirea inițiatorilor de cristalizare a prezentei invenții face ca materialul activ microcapsulat, mai puțin stabil, polimorf, să fie mai stabil la depozitare.

Materialele active cu punct inferior de topire care sunt utilizabile în prezenta invenție, includ erbicide de dinitroanilină. Este bine cunoscut, că procesul tipic de producere a dinitroanilinelor produce nitrozamine ca un produs secundar de reacție - nitrozaminele, desigur, sunt recunoscute ca fiind carcinogene. Legile guvernamentale curente plasează limite stricte privind cantitățile permisibile de nitrozamine, care pot fi prezente în erbicide. S-a descoperit, în mod neașteptat, că folosirea procesului de microcapsulare a prezentei invenții, când se încapsulează materiale active, care inițial conțin nitro-

zamine ca impuritate, reduc nivelul de nitrozamine în produsul încapsulat.

În mod special, un erbicid de dinitroanilină, astfel ca trifluralina, poate conține atât de mult ca 50 părți per milionul de nitrozamină ca impuritate din procedeul de fabricare. În general, încălzind erbicidele de dinitroanilină, se mărește conținutul de nitrozamină. În mod surprinzător totuși, prin microcapsulare, de exemplu, a trifluralinei, folosind procesul de microcapsulare cu punct de topire inferior, conform prezentei invenții, trifluralina care a fost microcapsulată prin acest procedeu, conține nivele de contaminare cu nitrozamină, comparabile cu materialul de trifluralină original, înainte de a fi microcapsulat prin acest procedeu. Cu toate că mecanismul prin care nitrozaminele sunt îndepărtate din materialul activ nu este lămurit, se crede că îndepărtarea apei din microcapsule în timpul procesului de uscare prin sprayere, distilă vapori de nitrozamine din microcapsule, reducând în felul acesta nivelul de nitrozamine rămase în microcapsulă.

Prezenta invenție include, de asemenea, un procedeu pentru microcapsularea materialelor active cu punct ridicat de topire. În practica procesului de microcapsulare cu topire ridicată sunt folosite aceleași soluții apoase de polimeri peliculogeni, după cum au fost folosiți în procesul de microcapsulare cu topire inferioară, descris mai sus. Totuși, deoarece materialele active cu punct ridicat de topire sunt solide la temperaturile implicate în procedeu, este necesar să se mărunțească materialul activ cu punct de topire înalt, la particule de mărime relativ mică. Vorbind în general, materialul activ cu punct de topire ridicat trebuie să fie mărunțit la o mărime de particule de aproximativ între 0,1 și 10 μ . Utilajul special folosit pentru a mărunți materialul activ cu punct de topire ridicat nu este critic și sunt bine cunoscute câteva tipuri potrivite de utilaje specialiștilor din acest

domeniu.

După ce materialul activ cu punct ridicat de topire a fost mărunțit la mărimea potrivită a particulelor, acesta este combinat cu soluție apoasă de polimer peliculogen. Soluția apoasă este agitată în timpul adăugării materialului activ mărunțit, astfel că materialul activ este complet și uniform dispersat în soluția apoasă. Se menține agitatea până ce dispersia care rezultă este uscată prin sprayere.

Dispersia materialului activ mărunțit cu punct ridicat de topire într-o soluție apoasă de polimer peliculogen este apoi uscată prin sprayere în același fel ca în procesul de microcapsulare cu punct de topire scăzut.

Ambalarea potrivită a materialului activ încapsulat, uscat prin sprayere, furnizează importante beneficii. În general, orice ambalaje ca sticle, ulcioare, pungi și altele asemănătoare pot fi folosite atâta timp cât se obține o limită de umezeală suficientă, de a preveni aglomerarea produsului, datorită absorbției umezelei din aerul de depozitare. De exemplu, forma polimorfă dorită de trifluralină poate fi produsă prin răcirea înainte sau după ambalare. Deci, este necesar ca orice material polimorf nedorit, prezent în produsul uscat prin sprayere, poate fi îndepărtat prin retopire, înainte de o răcire rapidă la o temperatură între -20° și 30°C . Încălzirea poate fi realizată prin orice mijloace potrivite, astfel ca încălzirea în cuptor sau tavă, încălzind în pat fluid sau asemănător. Produsul poate fi ambalat înainte sau după fazele de încălzire și răcire, dar final este de preferat să se sigileze pachetul înaintea fazei de răcire.

În mod alternativ, poate fi atins un randament ridicat prin răcire ușoară, la o temperatură între -20° și 30°C . În această metodă produsul poate fi încălzit, dacă este necesar, ca să elimine orice

formă polimorfă nedorită, dar pachetul trebuie să fie sigilat, înainte de ușoara răcire a produsului uscat, prin sprayere. Acest procedeu duce la un mare randament în forma polimorfă dorită.

În mod surprinzător, trifluralina în produsul uscat prin sprayere, preparat și ambalat prin metoda de mai sus, poate fi depozitată la temperatura camerei, deasupra punctului său de topire, fără a vătăma proprietățile sale fizice sau să producă forma polimorfă nedorită.

Materialul activ microcapsulat, în conformitate cu prezenta invenție, este o substanță uscată sub formă de praf, care curge. Materialul activ microcapsulat poate fi rapid dispersat în apă, pentru a forma o compoziție sprayabilă. Când materialul activ microcapsulat este adăugat în apă, polimerul peliculogen solubil în apă, care formează peretele microcapsulei se dizolvă repede. Rezultatul este o dispersie de material activ. Dispersia apoasă a materialului activ poate fi folosită apoi pe o cale convențională, astfel ca sprayerea pe zona care trebuie să fie tratată.

Cu privire la forma polimorfică mai puțin stabilă de materiale active, astfel ca forma polimorfă galbenă de trifluralin, invenția prezintă furnizează mijloace de a face forma polimorfică mai puțin stabilă, relativ stabilă la depozitare. Apoi, dacă se dorește, o dispersie apoasă a formei polimorfe mai puțin stabilă a materialului activ, poate fi preparat și aplicat pe zona care trebuie să fie tratată. În mod special, în cazul formei polimorfe galbene de trifluralină, o dispersie apoasă de trifluralină galbenă poate fi preparată și aplicată la controlul buruienilor. S-a descoperit, în mod neașteptat, că formele polimorfe mai puțin stabile de materiale active, forma polimorfă de trifluralină galbenă, în mod specific, posedă o activitate biologică mai mare decât forma polimorfă mai stabilă. Mai mult, dispersiile apoase, din materialul

activ polimorf mai puțin stabil tind să fie mai stabile decât dispersiile apoase de material polimorf activ mai stabil.

Invenția de față prezintă avantajul obținerii unei compoziții erbicide microîncapsulate cu activitate și stabilitate mărită.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Se încălzesc 157,0 g de apă și menținute la 60°C. La aceasta se adaugă ușor 15,7 g de alcool polivinilic parțial hidrolizat (PVA) cu un grad de hidroliză de 87-89% și o greutate moleculară de 10000 ... 30000. Amestecul este agitat până ce PVA-ul este complet dizolvat. La această soluție apoasă se adaugă apoi 0,1 g de dioctil sulfosuccinat de sodiu. Agitându-se mai departe, se realizează cu menținerea temperaturii la 60°C, 84,2 g de trifluralină în stare tehnică (α, α, α -trifluor-2, 6-dinitro-N, N-dipropil-p-toluidina), care este topită prin încălzirea la 60°C, se adaugă apoi soluție apoasă și se emulsionează cu un omogenizator de mare turajie. Mărimea particulelor de emulsie este redusă mai departe, trecând emulsia printr-un omogenizator cu valvă de presiune, până ce se realizează mărimea medie de 1,1 μ . Emulsia este apoi uscată prin sprayere la o temperatură de intrare a aerului de 180°C și o temperatură de ieșire a aerului de 104°C. Se utilizează un uscător tip spray de laborator, cu două duze de atomizare pentru fluide.

S-a obținut un praf care curge liber, 60 g, cu o mărime a particulelor de 20 - 25 μ . Produsul este apoi ambalat în saci de folie laminată. Acest material este încălzit la 55 - 60°C pentru a asigura topirea formei polimorfe nedorite și apoi în mod rapid răcită la 0°C, pentru a efectua solidificarea trifluralinei și a produce forma polimorfă dorită. Prezența formei polimorfe galbenă este confirmată prin

folosirea unei colorimetrii diferențiale cu de-a amănuntul (DSC) care arată o topire distinctivă endotermă care se află la 41° - 43°C, punctul de topire al formei galbene. Produsul prezintă proprietăți excelente la diluare în apă, umezirea, în general, instantă, producând o suspensie stabilă de depozitare.

Produsul finisat conține 80% în greutate trifluralin și menține proprietăți biologice și fizice la depozitare atât la temperatură ambiantă cât și la temperaturi ridicate.

Exemplul 2. Se încălzesc 157 g de apă la 60°C și sub agitare moderată se adaugă acolo 15,7 g de alcool polivinilic parțial hidrolizat, având un grad de hidroliză de 87 - 89% și o greutate moleculară de 10000 la 30000. Se topesc 83,5 g de trifluralin tehnic, se încălzesc la 60°C 0,84 g de Toximul T-814 și se adaugă la trifluralina topită și se agită până ce se obține un amestec omogen. Amestecul topit este adăugat la soluția de polimer și agitat cu un agitator de mare turajie, până ce se obține o dispersie uniformă. Un emulgator cu valvă cu presiune este apoi folosit pentru a reduce mărimea particulei de 1,0 μ . Emulsia astfel formată este uscată prin sprayere, folosind un uscător de sprayere de laborator adaptat la un atomizor cu două duze pentru fluid, la o temperatură de intrare a aerului de 180°C și o temperatură de ieșire a aerului de 106°C. Se obține un praf care curge liber cu o mărime a particulelor de 20-25 μ . Praful este apoi ambalat în saci de folii laminate.

Praful astfel obținut este încălzit la 55° - 60°C, pentru a asigura topirea formei polimorfe nedorite, apoi în mod rapid răcită la 0°C, astfel că trifluralina tehnică se solidifică ca formă polimorfă galbenă. Produsul are proprietăți excelente la diluarea cu apă, umezirea rapidă pentru a produce o suspensie stabilă la depozitare. Se mențin bune proprietăți fizice și chimice la depozitare atât la temperatura ambiantă cât

și elevată.

Exemplul 3. Se încălzesc 255 g de apă și se mențin la 65°C și la aceasta se adaugă ușor 25,5 g de alcool polivinilic parțial hidrolizat, cu un grad de hidroliză de 87% - 89% și o greutate moleculară de 10000 - 30000. Amestecul este agitat până ce alcoolul polivinilic (PVA) este complet dizolvat. Agitarea mai departe este realizată cu o temperatură care este menținută la 65°C.

74,5 g de ioxinil de grad tehnic (4-hidroxi-3,5-diiodbenzonitril) ca ester octanoat este topit prin încălzire la 65°C, este adăugat la soluția apoasă și este emulsionat cu un omogenizator de mare turație. Mărimea particulelor de emisie este mai departe redusă prin trecerea emulsiei printr-un omogenizator cu valvă de presiune, până ce mărimea medie a particulelor este 1,2 μ. Emulsia este apoi uscată prin sprayere, la o temperatură de intrare a aerului de 180°C și o temperatură de ieșire a aerului de 100°C. Este folosit un uscător de laborator tip spray cu două duze de atomizare de fluid. Se obțin 50 g praf uscat care curge liber, cu o mărime a particulelor de 20-25 μ. Produsul finit conține în mod predominant forma polimorfă cu punct jos de topire (punct de topire 52°C) cu numai un mic procent de formă polimorfă cu topire superioară (punct de topire 57°C).

Produsele prezintă proprietăți excelente asupra diluției în apă, în general umezire în mod instant, producând o suspensie stabilă în timp. Produsul finit conține 70% în greutate ioxinil octanoat și își menține proprietățile fizice la depozitare.

Exemplul 4. Se încălzesc 232 g de apă la 60°C și sub agitare moderată se adaugă 23,2 g de alcool polivinilic hidrolizat parțial, având un grad de hidroliză de 87 - 89% și o greutate moleculară de 10000 ... 30000. Se topesc 76,8 g de

bromoxinil tehnic (3,5-dibrom-4-hidroxi-benzonitril), ca ester octanoat, prin încălzire la 60°C. Materialul tehnic topit este adăugat la soluția de polimer și agitat cu un omogenizator de mare turație până ce se obține o dispersie uniformă. Se folosește apoi un omogenizator cu valvă de presiune pentru a reduce mărimea particulelor la 1,0 μ. Emulsia astfel formată este uscată prin sprayere, folosind un uscător cu spray de laborator, adaptat cu două duze de atomizare de fluid, temperatura aerului de intrare fiind de 180°C și temperatura de ieșire a aerului de 106°C. Se obține un praf care curge liber cu o mărime a particulelor de 10 - 25 μ.

Produsul se topește la 41,7°C, după cum s-a determinat prin DSC. Produsul finit conține 70% în greutate octanoat de bromoxinil.

Exemplul 5. Se încălzesc 184 g de apă la 60°C și, sub agitare moderată, se adaugă 18,4 g de alcool polivinilic hidrolizat, având un grad de hidroliză de 87% - 89% și o greutate moleculară de 10000 - 30000. Se topesc 31,6 g de pendimetalin N-(1-etil-propil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzamină tehnic prin încălzire la 60°C. Materialul de puritate tehnică, topit, este adăugat la soluția de polimer și agitat cu un omogenizator de mare turație până ce s-a obținut o dispersie uniformă. Se folosește apoi un omogenizator cu valvă de presiune până ce se obține o dispersie uniformă. Un omogenizator cu valvă de presiune este folosit apoi pentru a reduce mărimea particulelor picăturilor de 1,3 μ.

Emulsia astfel formată este uscată prin sprayere, folosind un uscător de sprayere de laborator adaptat cu un atomizor cu două duze de fluid cu o temperatură de intrare a aerului de 180°C și a aerului de ieșire de 106°C. Se obține un praf care curge cu o mărime a particulelor de 20-25 μ.

Produsul finit conține 60% în greutate pendimetalin și își menține proprietățile fi-

zice la depozitare atât la temperatura ambiantă, cât și la temperaturi ridicate. Produsul finit conține numai forma polimorfă cu topire la 53,2°C, după cum s-a determinat prin DCS. Produsul are proprietăți excelente la diluția cu apă, se umezește rapid, pentru a produce suspensii stabile în timp.

Exemplul 6. Se încălzesc 314,0 g apă și se mențin la 60°C. La aceasta se adaugă treptat 31,4 g de polivinilpirolidonă (PVP) având o greutate medie de aproximativ 24000. Amestecul este agitat până ce PVP este complet dizolvat. La aceasta se adaugă 1,68 g de dodecilbenzen sulfonat de sodiu. Agitarea mai departe este realizată cu menținerea temperaturii la 60°C. Se topesc 166,92 g de trifluralin prin încălzire la 60°C. Trifluralina topită este adăugată apoi la soluția apoasă și emulsionată cu un omogenizator de mare turație. Mărimea particulelor de emulsie este redusă mai departe prin trecerea emulsiei printr-un omogenizator cu valvă de presiune până ce mărimea medie a particulelor este de 1,1 μ.

Emulsia este apoi uscată prin sprayere la o temperatură de intrare a aerului de 180 - 181°C și o temperatură de ieșire a aerului de 106 - 112°C, este obținută o pudră uscată care curge liber cu o mărime a particulelor de 20 - 25 μ. Produsul este sigilat într-un sac și plasat într-un cuptor cu aer fierbinte la 55°C pentru o perioadă de timp de o oră. Sacul de polietilenă este apoi împachetat și lăsat la temperatura camerei timp de 10 zile. Analiza DSC arată că microcapsulele conțin 87,2% trifluralină polimorfă galbenă și un procentaj nemăsurabil de formă polimorfă portocalie.

Exemplul 7. Același procedeu, așa cum a fost descris mai sus în exemplul 6, este urmat, cu excepția că PVP are o greutate moleculară medie de aproximativ 40000. Analiza DSC arată că microcapsulele con-

țin 77,2% trifluralin forma polimorfă galbenă și procente nemiscibile din forma polimorfă portocalie.

Exemplul 8. Se încălzesc 366,1 g de apă la 60°C și se agită, în timp ce se adaugă și se dizolvă 1,98 g de dodecilbenzen sulfonat de sodiu și 29,25 g alcool polivinilic hidrolizat (greutate moleculară 10000 - 30000) de 87 - 89%. Se adaugă apoi 195 g de trifluralin topit cu mare putere de a produce o emulsie. Mărimea particulelor de emulsie este redusă mai departe prin trecerea emulsiei printr-un omogenizator cu valvă de presiune pentru a produce o emulsie cu o mărime a particulelor de 1,5 μ.

Emulsia este apoi uscată prin sprayere la o temperatură de intrare a aerului de 188°C și o temperatură de ieșire de 107°C, producând 30 g de praf, care curge liber, cu o mărime a particulelor între 10 și 20 μ. Când s-a răcit de la 60°C la temperatura camerei și s-a menținut la temperatura camerei timp de 7 zile, forma polimorfă galbenă, dorită, este produsă în exces de 95% calculat prin analiza DSC.

Exemplul 9. S-au încălzit la 60°C 557,1 g de apă și s-au agitat în timp ce s-a adăugat treptat 49,4 g de alcool polivinilic hidrolizat (greutate moleculară 10000 - 30000). Când PVA este complet dizolvat, se adaugă 0,3 g de diacil sulfosuccinat de sodiu.

Separat, 240,0 g de trifluralin se topesc și se mențin la 60°C cu agitare, în timp ce 0,3 g de acid 3-hidroxibenzoic este adăugat și dizolvat. Această soluție este apoi adăugată la soluția de PVA și emulsionată cu un omogenizator de mare turație pentru a produce o emulsie cu mărimea particulelor de 1,1 μ.

Emulsia este apoi uscată prin sprayere într-un uscător de sprayere de tip laborator, la o temperatură de intrare a aerului de 187°C și o temperatură de ieșire a aerului de 105°C, folosind două duze de atomi-

zare de fluid. S-au produs 49,3 g de praf care curge liber, cu o mărime a particulelor de 15 - 30 μ .

Exemplul 10. Activitatea biologică a formei polimorfe galbenă de trifluralin având un punct de topire de aproximativ 41 - 43°C este comparată cu activitatea biologică a formei polimorfe portocalii de trifluralin, având un punct de topire de

aproximativ 46 - 49°C. Dispersiile apoase de formă polimorfă portocalie, formă polimorfă galbenă și o probă de control sunt incorporate în sol la o rație de 0,5 pungi ingredient activ per acru. Proba de control este făcută dintr-un concentrat de trifluralin emulsinoabil disponibil comercial.

Tabelul 2

% Control ¹ (la 0,5 lbs.a.i. rația de aplicare per acru ²)			
	<u>Barnyardgrass³</u>	<u>Crabgrass⁴</u>	<u>Pigweed⁵</u>
EC ⁶	39	41	34
Portocaliu polimorf	53	56	50
Polimorf galben	86	82	58

1) % control 14 zile după aplicare. O= no control. 100 = control complet
 2) Aplicarea în sol de humă nisipos
 3) *Echinochloa crusgalli*
 4) *Digitaria sanguinalis*
 5) *Amaranthus retroflexus*
 6) Concentrat emulsionabil disponibil comercial (Treflan, Elanco)

Exemplul 11. Un alt aspect al invenției constă în reducerile neașteptate ale nitroaminei contaminate nedorite, care este format în timpul fabricării erbicidelor de dinitroanilină, astfel ca trifluralina. Ana-

liza ingredientului activ înainte și după uscarea prin sprayere conform invenției descoperă reducerea semnificativă a contaminantului nitrozamină, așa cum este arătat în tabelul 3.

Tabelul 3

Concentrația nitrozaminică (ppm) în trifluralină		
	Proba A	Proba B
Înainte de uscare prin sprayere	1,00	0,15
După uscare prin sprayere	0,05*	0,05*

* sub limita de detecție

Exemplul 12. 366 g de apă și 195 g de 15 clorotalonil (tetraclorizoftalonitril) de puri-

tate tehnică sunt adăugate la o moară de laborator și măcinate la o mărime medie a particulelor de 2 - 4 μ , în timp ce temperatura dispersiei este menținută la circa 70°C, pentru circa timp de 4 h. 195 g de dodecil benzen sulfonat de sodiu și 37,1 g de alcool polivinilic având un grad de hidroliză de 87 - 89% și o greutate moleculară de 10000 la 30000 sunt apoi adăugate la dispersie și dizolvate. Dispersia este apoi uscată prin sprayere la o temperatură a aerului de intrare de 200°C și o temperatură a aerului de 105°C, folosind un uscător prin sprayere de tip laborator cu două supape de atomizare de fluid. Se produce un praf de curgere liberă cu o mărime a particulelor de circa 15 ... 35 μ , care conține forma polimorfă cu topire superioară de clorotalonil, topire la 251,5°C. Această formă polimorfă este cunoscută ca tip I și este caracterizată prin proprietăți superioare.

Exemplul 13. Este urmată procedura din exemplul 4, cu excepția că materialele următoare, având următoarele puncte de topire, sunt substituite, în mod separat, cu bromoxinil cetanoat ca material activ agricol:

<u>Material activ</u>	<u>Punct de topire, °C</u>
Diclofopmetil	39
Alaclor	39
Senoxan	36
Oxifluorfen	65
Flampropmetil	81
Cipermetrin	60
Etalfluralin	57
Benfluralin	65
Acepate	82
Metomil	78
Imazalil	50

Încălzirea materialelor active este realizată ca în exemplul 4, cu excepția că temperatura este ajustată la o temperatură deasupra punctului de topire al materialului activ.

Fiecare din materialele active arătate

mai sus este microcapsulat în alcool polivinilic prin uscare prin sprayere. Produsele care rezultă sunt uscate, prafuri care curg liber sau granule din materialele active încapsulate, arătate în tabelul de mai sus.

Exemplul 14. Este urmată procedura din exemplul 12, cu excepția că materialele următoare având punctele de topire următoare, sunt, în mod separat, substituite pentru clortalonil ca material activ agricol:

<u>Material activ</u>	<u>Punct de topire, °C</u>
Oxamil	102
Deltametrin	98
Metribuzin	125
Orizalin	141
Atrazin	174
Propanil	91
Quizelofepetil	91

Produsele din procesul de uscare prin sprayere sunt prafuri uscate, care curg liber, ale materialelor active arătate mai sus, microcapsulate în alcool polivinilic.

Exemplul 15. Se urmează procedura din exemplul 6, cu excepția că urmând solubilitatea în apă, polimerii pelicologeni sunt substituiți, în mod separat, cu polivinilpirolidona.

Carboximetilceluloză sodică; Gumă Acacia; Poli (Acid acrilic); Caseină; Maltodextrin hidrolizat (5 echivalenți de dextroză); Amidon modificat; Amidon; Poli-acrilamidă; Hidroxietilceluloză.

Produsele din procesul de uscare prin sprayere sunt prafuri de trifluralin uscate care curg liber, microcapsulat în polimerii arătați mai sus.

Exemplul 16. A fost urmată procedura din exemplul 9, cu excepția că următorii inițiatori de cristalizare sunt substituiți separat, pentru acidul 3-hidroxibenzoic:

5,5-dinitro-N⁴, N⁴-dipropilsulfonilamida; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamina. Procesul de uscare prin sprayere produce praf cu curgere liberă.

Exemplul 17. Se urmează procedura din exemplul 8, cu excepția că următorii iniția-

tori de cristalizare sunt, în mod separat, substituiți cu dodecilbenzen sulfonatul de sodiu; N-metil-N-oleil taurat de sodiu; Polioxietilen (20) sorbitan monostearat; Polietilen (2) cetil eter; Polietilen (8) stearat; Sorbitan monocleat; Calcium dodecil benzen sulfonat.

Produsele de uscare prin sprayere sunt prafuri uscate, care curg liber din forma

polimorfă galbenă de trifluralină dorită, produse în exces de 95% pe baza analizei DSC.

Exemplul 18. Proprietățile fizice îmbunătățite ale formei polimorfe galbene de trifluralin comparate cu forma polimorfă portocalie de trifluralin sunt arătate în tabelul 4 de mai jos.

Tabelul 4

% galben	% portocaliu	% Superrăcit		Umezire
Solid	Solid	Lichid	Suspensabilitate	Timp, s
0	96	4	32	60
76	6	18	80	10

Datele de mai sus arată în mod clar că forma polimorfă galbenă de trifluralină posedă proprietăți îmbunătățite de dispersabilitate în apă comparate cu forma polimorfă portocalie de trifluralin.

Revendicări

1. Compoziție erbicidă, microîncapsulată, cu stabilitate îmbunătățită, **caracterizată prin aceea că**, are un conținut între 10 până la 90% dintr-un produs, activ din punct de vedere agricol, ales dintre fungicide, erbicide, insecticide, nematocide, miticide și regulatori de creștere a plantelor, aflate în stare solidă în condițiile de temperatură obișnuită și microîncapsulate într-o peliculă de polimer solubil în apă, cu formarea unor microcapsule, pelicula reprezentând între 10 până la 90% din greutatea totală a compoziției microcapsulate, care practic, nu conține substanțe care să fie solvenți ai produsului activ.

2. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre *alfa, alfa, alfa*, trifluoro-2,6-di-

10 nitro-N,N-n-propil-p-toluidină; N-(1-etil-propil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină; metil-N,N-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidat și 4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitril-octanoat.

15 3. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, polimerul solubil în apă, pentru formarea peliculei, este ales dintre alcool polivinilic, polivinilpirolidonă, amidon, amidon modificat, algați, hidroxialchilceluloze, hidroxialchilceluloze derivate, acid poliacrilic, poli-

25 4. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, polimerul solubil în apă, este ales, de preferință, dintre alcool polivinilic, polivinilpirolidonă, hiroximetilceluloză, gumă arabică, gelatină și cazeină.

30 5. Compoziție, conform revendicărilor 3 și 4, **caracterizată prin aceea că**, alcoolul polivinilic reprezintă polivinilacetat parțial hidrolizat, cu un grad de hidroliză între 75 - 95% și o masă moleculară cuprinsă între

35 10000-100000.

6. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, produsul,

activ din punct de vedere agricol, este ales dintre tetracloroizoftalonitril și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-5-triazonă.

7. Compoziție, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că**, *alfa, alfa, alfa*-trinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină este utilizată în formă polimorfă de culoare galbenă și cu o temperatură de topire de 41 - 43°C; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină, este utilizată în formă polimorfă de culoare galbenă și cu temperatura de topire 52 - 55°C; tetraclorizoftalonitrilul este utilizat în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 247 - 248°C; metil-N,N-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidatul este utilizat în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 101 - 102°C; -4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitril octanoatul este utilizat în forma polimorfă de culoare gălbuie și cu temperatura de topire 53 - 56°C; și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-5-triazină este utilizată în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 174°C - 178°C.

8. Compoziție, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, conține suplimentar între 0,1 până la 10% în greutate compus care inițiază cristalizarea, ales dintre acid benzoic, benzoat de sodiu, acid salicilic, acid 3-hidroxibenzoic sau acid 4-hidroxibenzoic ca atare sau amestecul acestora.

9. Compoziție, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, conține suplimentar un compus ales dintre N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină, 3,5-dinitro-N⁴, N⁴-diizopropilsulfanilamidă, 2-dipropilamino-3 și 5-dinitrobenzotrifluorură, ca atare sau amestecul acestora, în proporție de la 0,1 până la 10%.

10. Compoziție, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, conține suplimentar între 0,1 până la 10% greu-

tate un compus, ales dintre dodecilbenzen sulfonat de sodiu, N-(1,2-dicarboxietil)-N-ocatdecilsulfosuccinamat tetrasodic, esterul dioctilic al acidului sulfosuccinic sodat, N-metil-N-oleoil taurat de sodiu, sorbitan monolaurat, tretrametil decindiol și dodecilfenol-9-mol etoxilat, ca atare sau amestecul acestora.

11. Compoziție, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, conține suplimentar de la 0,1 până la 10% în greutate compus ales dintre tetrametil polioxietilen sorbitan monostearat cu grad de etoxilare 20 și polioxietilen sorbitan triolet cu grad de etoxilare 20 ca atare sau amestecuri ale acestora.

12. Compoziție, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, conține suplimentar de la 0,1 până la 10% dintr-un compus ales dintre eter polioxietilen cetilic cu grad de etoxilare 8, polioxietilen stearat cu grad de etoxilare 7, dietilenglicol, monostearat, sorbitan monooleat, sorbitan triolet, polioxietilen sorbitan monolaurat cu grad de etoxilare 20, polioxietilen sorbitan monooleat cu grad de etoxilare 20 și nonilfenol 4 moli etoxilat ca atare sau amestecuri ale acestora.

13. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre tetracloroftaloizonitril în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire de 247°C - 248°C și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-6-triazină în formă polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 174°C - 178°C.

14. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este *alfa, alfa, alfa*, trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină în forma polimorfă de culoare galbenă cu o temperatură de topire 41 - 43°C și mai conține de la 0,1 până la 10% în greutate dodecilbenzensulfonat de sodiu.

15. Compoziție, conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că**, pelicula conține alcool polivinilic, care reprezintă de la cca. 10 până la 90% greutate din tot produsul.

16. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, constă din N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină și mai conține de la 0,1 până la 10% greutate dodecilbensensulfonat de sodiu.

17. Compoziție, conform revendicării 16, **caracterizată prin aceea că**, pelicula conține alcool polivinilic, care reprezintă între 10 până la 90% greutate din tot produsul.

18. Metodă de tratare, **caracterizată prin aceea că**, este constituită din următoarele faze :

- prepararea unei suspensii apoase prin amestecare cu apă, a compoziției care conține de la 10 până la 90% produs, activ din punct de vedere agricol, microîncapsulat, ales dintre fungicide, erbicide, insecticide, nematocide, miticide și regulatori de creștere a plantelor și care în condiții obișnuite se prezintă în stare solidă, fiind microîncapsulate într-o peliculă de polimer solubil, în apă, care reprezintă de la 10 până la 90% în greutate din produs, iar microcapsula practic nu conține substanțe care sunt solvenți pentru produsul activ;

- aplicarea asupra culturii de tratat a 0,25 până la 12 kg/ha, din suspensia astfel preparată.

19. Metodă de tratare, conform revendicării 18, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre *alfa, alfa, alfa*-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină; tetraclo-ro izoftalonitril; metil-N-N-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidat; 4-hidroxi-3,5-

-diiodobenzonitril octanoat și 2-clor-4-etil-amino-6-izopropilamino-5-triazină.

20. Metodă de tratare, conform revendicării 18, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre tetraclo-roizoftalonitril și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-5-triazină.

21. Metodă de tratare, conform revendicării 18, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre *alfa, alfa, alfa*-trifluor-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină în forma polimorfă de culoare galbenă cu temperatura de topire 41 - 43°C; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină în forma polimorfă de culoare galbenă și cu temperatura de topire 52 - 55°C; metil-N,N-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidat în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 101 - 102°C; și 4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitril octanoat în forma polimorfă de culoare gălbuie și cu temperatura de topire 53 - 56°C.

22. Metodă de tratare, conform revendicării 18, **caracterizată prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre tetraclo-roizoftalonitril în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 247 - 248°C și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-5-triazină în forma polimorfă de culoare albă și cu temperatura de topire 174 - 178°C.

23. Procedeu de obținere a unei compoziții microîncapsulată prin încapsularea produselor, active din punct de vedere agricol, cu temperatura de topire scăzută, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele faze:

- încălzirea până la topire a unui produs agricol activ, solubil în apă și cu temperatură de topire scăzută, ales dintre fungicide, erbicide, insecticide, nematocide, miticide și regulatori de creștere, care în condiții obișnuite se află în stare solidă,

- amestecarea substanței, active din punct de vedere agricol, topite, fără să conțină substanțe care sunt solvenți, cu o soluție apoasă de polimer, capabilă să formeze pelicule, topitura de material activ reprezentând de la 5 până la 75% greutate față de soluția apoasă, aceasta fiind la o temperatură cuprinsă între 40 până la 130°C, și conținând de la 1 până la 50% greutate, polimer capabil să formeze peliculă și solubil în apă,

- dispersarea sau emulsionarea produsului, activ din punct de vedere agricol în soluția de polimer, astfel încât să se atingă o dimensiune a particulelor între 0,1 și 10 μ,

- uscarea prin pulverizare a dispersiei sau emulsiei rezultate la 50°C până la 220°C, astfel încât materialul activ să se microîncapsuleze în polimer.

24. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde suplimentar și o fază de răcire a produsului activ microîncapsulat la o temperatură inferioară temperaturii de topire a produsului activ.

25. Procedeu, conform revendicării 24, **caracterizat prin aceea că**, produsul activ microîncapsulat este răcit la o temperatură între - 20° și 30°C.

26. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, are o temperatură de topire între 30 și 130°C.

27. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, soluția sau dispersia apoasă este la o temperatură între aproximativ 40 și 130°C.

28. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, mărimea particulelor de produs activ este cuprinsă între aproximativ 0,8 și 2,0 μ.

29. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, uscarea prin pulverizare are loc la o temperatură de intrare a aerului între 110 și 220°C.

30. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este ales dintre *alfa, alfa, alfa*-trifluor-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,4-dinitrobenzenamină; metil-N,N-dimetil-N-[(metilcarbamoil) oxi]-1-tiooxamimidat; 4-hidroxi-3,5-diiodobenzo-nitril octanoat; 3,5-dibrom-4-hidroxibenzo-nitril octanoat și 2-clor-2',6'-dietil-N-(metoximetil)-acetanilidă.

31. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde o fază de încălzire a produsului activ microîncapsulat, la temperatură între 55 și 60°C, pentru o perioadă de timp cuprinsă între 30 și 90 min, urmată de răcire la temperatură cuprinsă între - 20 și 30°C.

32. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde o etapă de ambalare a produsului activ microîncapsulat, în timp ce se află în stare topită, urmată de răcirea produsului ambalat, la o temperatură cuprinsă între cca. - 20 și 30°C.

33. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde etapele de ambalare a produsului activ microîncapsulat, încălzirea produsului ambalat, astfel încât produsul activ este retopit, și răcirea produsului ambalat se face la o temperatură între - 20 și 30°C.

34. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, polimerul este ales dintre alcool polivinilic, polivinilpirolidonă, amidon, amidon modificat, algați, hidroxi-alchilceluloză, derivați de hidroxi-alchilceluloză, acid poliacrilic, poliacrilamidă, cauciucuri naturale, dextrină și proteine.

35. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, polimerul este ales dintre alcool polivinilic, polivinilpirolidonă, hidroxi-alchilceluloză, gumă arabică, gelatină și caseină.

36. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, soluția apoasă

de polimer solubil în apă, capabil să formeze o peliculă, este o soluție apoasă care conține între 1 și 50% greutate polivinilacetat parțial hidrolizat, care are un grad de hidroliză între 75 și 99% și o masă moleculară medie între 10000 și 100000, temperatura soluției fiind între 50 și 100°C.

37. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, produsul activ din punct de vedere agricol, este un pesticid ales dintre *alfa*, *alfa*, *alfa*-trifluor-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină; metil-N,N-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidat și 4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitril octanoat, polimerul solubil în apă și capabil să formeze peliculă este alcool polivinilic și procedeul mai cuprinde o etapă de amestecare a soluției apoase sau a produsului activ topit cu o cantitate eficientă de dodecilbenzen sulfonat.

38. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, polimerul este ales dintre acid poliacrilic, omologi ai acidului poliacrilic și sărurile acestora.

39. Procedeu, conform revendicării 38, **caracterizat prin aceea că**, sărurile derivaților de acid poliacrilic, sunt de potasiu, de sodiu sau de amoniu.

40. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, polimerul este o sare de carboximetilceluloză.

41. Procedeu, conform revendicării 40, **caracterizat prin aceea că**, sarea de carboximetilceluloză este o sare de sodiu, de potasiu sau de amoniu.

42. Procedeu, conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, are mai multe forme polimorfe care se pot altera la încălzire, înainte de încălzire produsul aflându-se în forma polimorfă primară, procedeul cuprinzând suplimentar și o fază de răcire a produsului activ microîn-

capsulat, cu solidificarea produsului activ în care cel puțin o fracțiune, se transformă într-o formă polimorfă secundară alterabilă la încălzire.

5 43. Procedeu, conform revendicării 42, **caracterizat prin aceea că**, produsul activ care este un pesticid polimorf ales dintre *alfa*, *alfa*, *alfa*-trifluor-2,6-dinitro-N,N-di-n-propil-*p*-toluidină care are formă polimorfă primară de culoare portocalie cu o temperatură de topire între 46 - 49°C și o formă polimorfă secundară de culoare galbenă cu un punct de topire între 41 - 43°C; N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină care are o formă polimorfă primară de culoare portocalie cu temperatura de topire între 56 - 59°C și o formă polimorfă secundară de culoare galbenă cu temperatura de topire între 52 - 55°C; 4-hidroxi-3,5-diiodobenzonitril care are o formă polimorfă primară de culoare gălbuie și o temperatură de topire între 57 - 59°C și o formă polimorfă secundară de culoare gălbuie și cu temperatura de topire între 53 - 56°C; și N,N-dimetil-N-[(metilcarbamoil)oxi]-1-tiooxamimidat care are o formă polimorfă primară de culoare albă și cu temperatura de topire între 108 - 110°C și o formă polimorfă secundară de culoare albă cu temperatura de topire între 100 - 102°C, se află în forma polimorfă primară înainte de încălzire se transformă cel puțin parțial în forma polimorfă secundară în urma operațiilor de încălzire, pulverizare, uscare și răcire.

30 44. Procedeu, conform revendicării 43, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde faza de amestecare a soluției apoase sau a topiturii de produs activ, cu 0,1 până la 10% greutate compus, ales dintre acid benzoic, benzonat de sodiu, acid salicilic, acid 3-hidroxibenzoic, acid 4-hidroxiibenzoic, ca atare sau amestec al acestora.

45 45. Procedeu, conform revendicării 43, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde faza de amestecare a soluției apoase sau a

topiturii de produs activ, cu 0,1 până la 10% în greutate compus, ales dintre N-(1-etil-propil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamină, 3,5-dinitro-N⁴, N⁴-dipropil-sulfanilamidă și 2-dipropilamino-3,5-dinitrobenzotrifluorură.

46. Procedeu, conform revendicării 43, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde faza de amestecare a soluției apoase sau a topiturii de produs activ cu 0,1 până la 10% greutate compus, ales dintre dodecylbenzensulfonat de sodiu, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecil-sulfosuccinamat tetrasodic, ester dioctilic al acidului sulfosuccinic sodat, N-metil-N-oleoil taurat de sodiu, sorbitan monolaurat, tetrametil decindiol și dodecylfenol etoxilat cu 9 moli sau amestecuri ale acestora.

47. Procedeu, conform revendicării 43, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde faza de amestecare cu 0,1 până la 10% greutate compus ales dintre tetrametildecindiol-polioxietilenă (20) sorbitan monostearat și polioxietilenă (20) sorbitan trioleat sau amestecul acestora.

48. Procedeu, conform revendicării 43, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde faza de amestecare a soluției apoase sau a topiturii de produs activ, cu 0,1 până la 10% greutate compus, ales dintre eter cetilic de polioxietilenă (2), polioxietilenă (8) stearat, dietilenglicol monostearat, polietilenglicol (400) monostearat, sorbitan monostearat, sorbitan monooleat, sorbitan trioleat, polioxietilen (20) sorbitan monolaurat, polioxietilen (20) sorbitan monooleat și nonilfenol etoxilat cu 4 moli sau amestec al acestora.

49. Procedeu, conform revendicării 43,

caracterizat prin aceea că, mai cuprinde fazele de ambalare a produsului activ microîncapsulat, în stare topită și răcirea produsului ambalat la o temperatură între -20 și 30°C.

50. Procedeu, conform revendicării 40, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde fazele de ambalare ale produsului activ microîncapsulat, încălzirea produsului ambalat astfel încât produsul activ este retopit, urmat de răcirea produsului ambalat la o temperatură între -20 și 30°C.

51. Procedeu de microîncapsulare a produselor active din punct de vedere agricol, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde fazele de:

- mărunțirea produsului activ primar care are un punct de topire ridicat și este insolubil în apă, până la o dimensiune a particulelor cuprinsă între 0,1 și 10 μ;

- amestecarea produsului activ mărunțit cu o soluție apoasă de polimer solubil în apă, capabil să formeze pelicule, într-o proporție de 5 până la 75% greutate produs activ mărunțit, față de cantitatea de soluție de polimer, care cuprinde între 1 și 50% greutate polimer;

- pulverizarea dispersiei sau emulsiei rezultate la temperatura cuprinsă între 50 și 220°C, astfel încât are loc microîncapsularea produsului activ în pelicula de polimer.

52. Procedeu, conform revendicării 51, **caracterizat prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este tetracloroizoftalonitril.

53. Procedeu, conform revendicării 51, **caracterizat prin aceea că**, produsul, activ din punct de vedere agricol, este 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-5-triazină.

106643

(51) Int. Cl.⁵: A 01 N 43/34

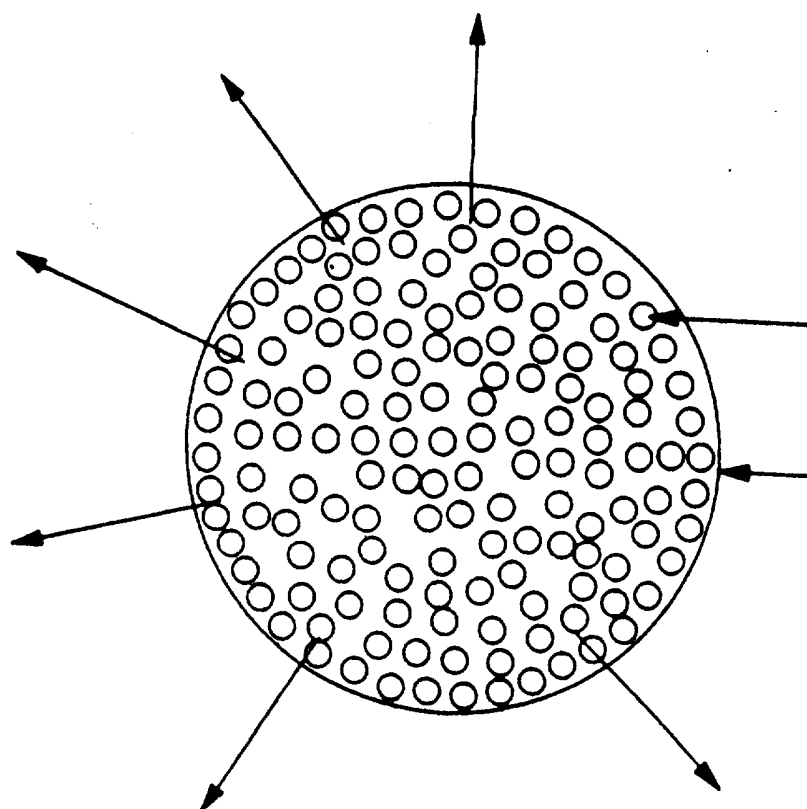


FIG.1

106643

(51) Int. Cl⁵: A 01 N 43/34

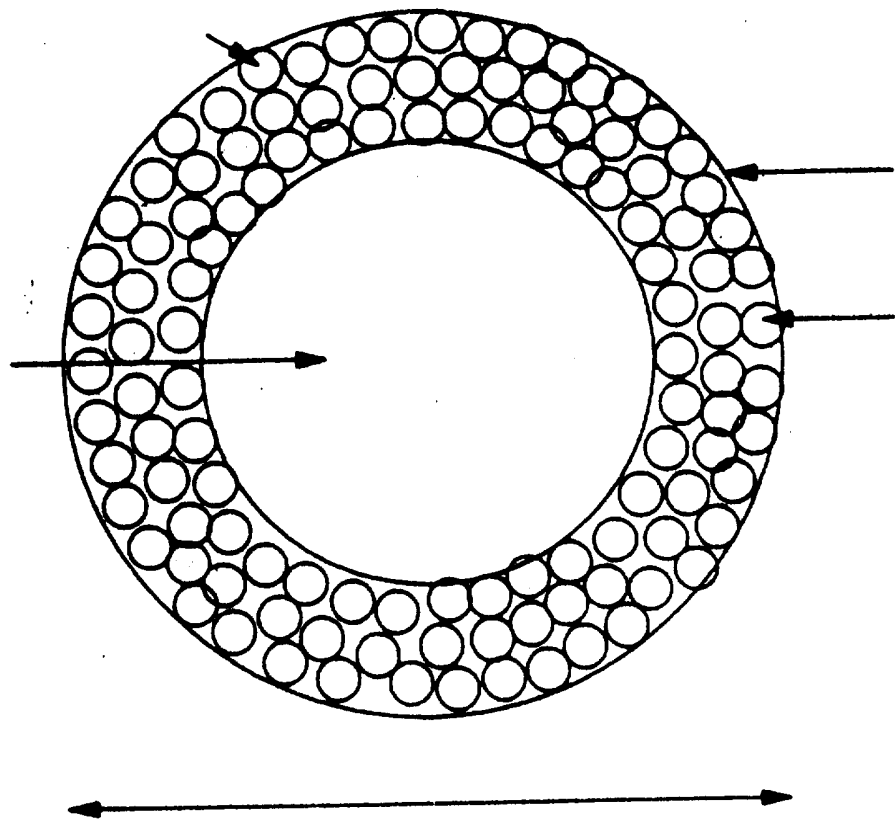


FIG.2

106643

(51) Int. Cl.⁵: A 01 N 43/34

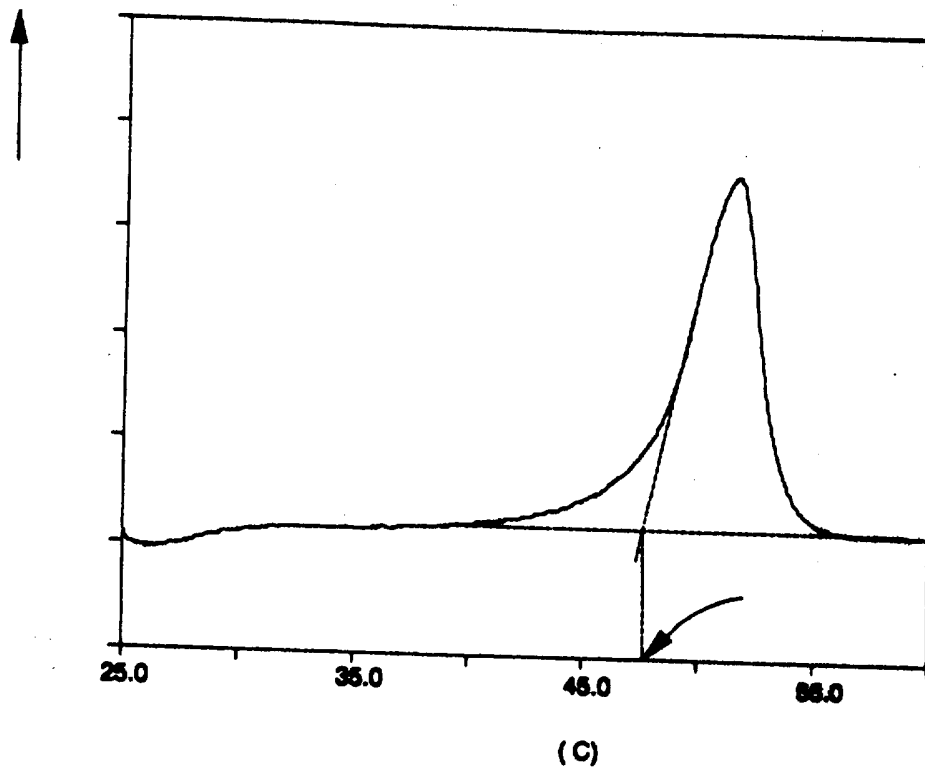


FIG.3

106643

(51) Int. Cl.⁵: A 01 N 43/34

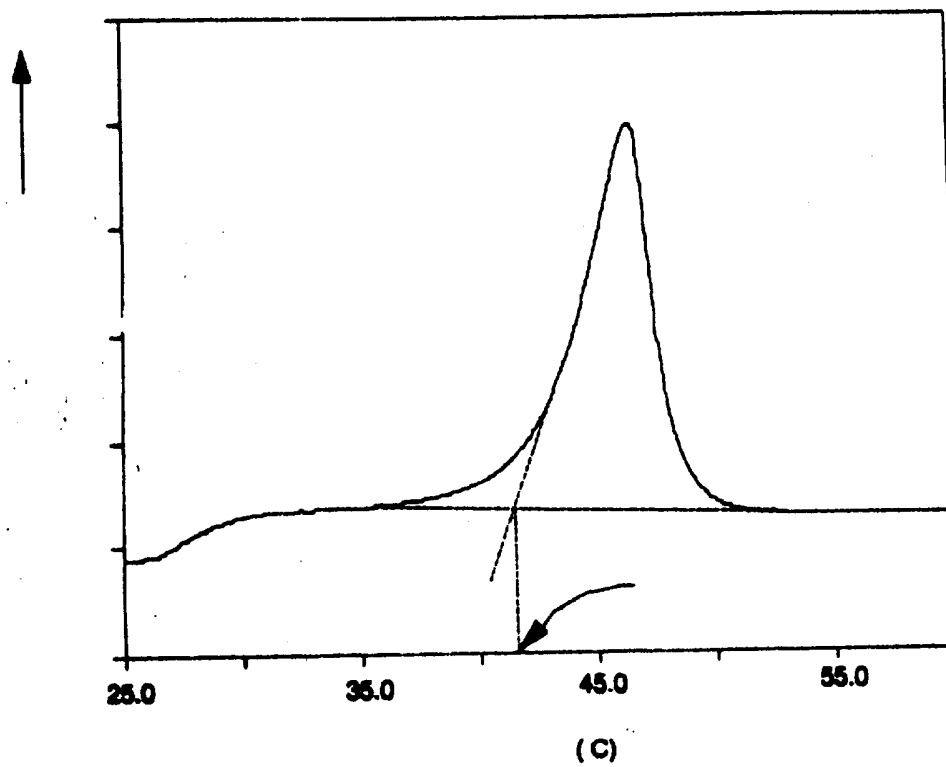


FIG. 4

106643

(51) Int. Cl.⁵: A 01 N 43/34

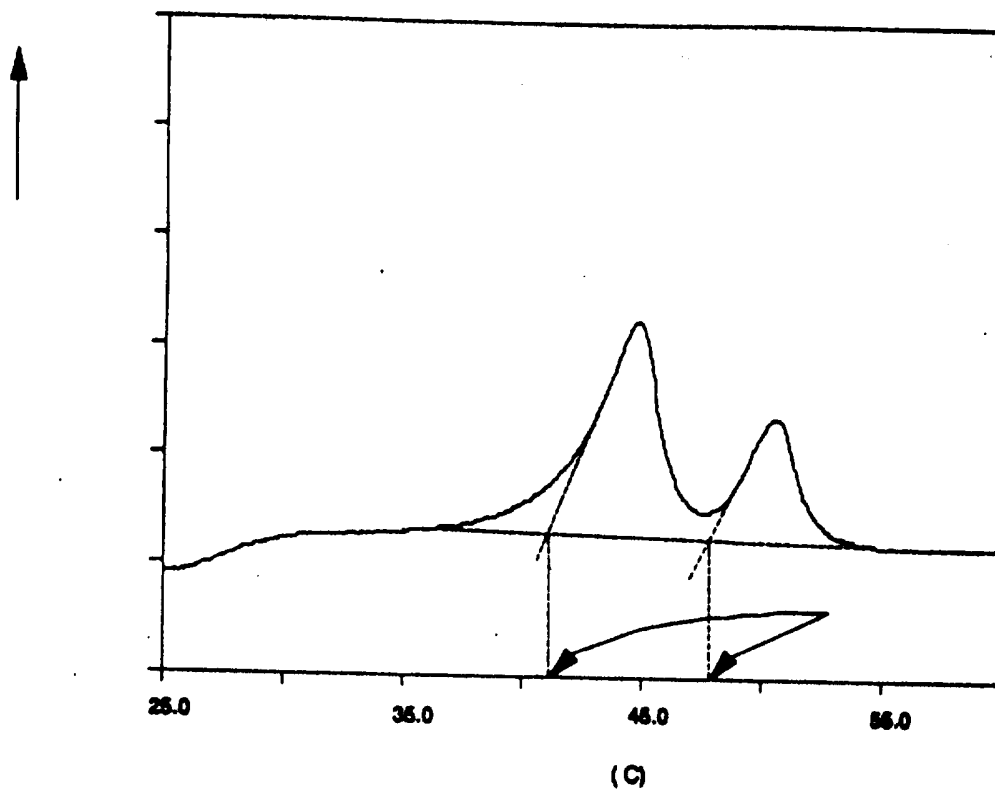


FIG.5

Grupa 1

Preț lei 12870