



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2001 00109**

(22) Data de depozit: **28.07.1999**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2007** BOPI nr. **10/2007**

(30) Prioritate:

30.07.1998 US 09/126,333

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **GB 99/02466 28.07.1999**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 00/05952 10.02.2000**

(73) Titular:

• **SYNGENTA LIMITED, SYNGENTA
EUROPEAN REGIONAL CENTRE,
PRIESTLEY ROAD, SURREY RESEARCH
PARK, GUILDFORD, SURREY, GB**

(72) Inventatori:

• **VAN KOPPENHAGEN JUANITA E.,
1200 SOUTH 47 TH STREET,
CALIFORNIA 94804-4610, RICHMOND,
CALIFORNIA, US;**
• **SCHER HERBERT BENSON, 1200
SOUTH 47 TH STREET, CALIFORNIA
94804-4610, RICHMOND, CALIFORNIA, US;**

• **LEE KUO-SHIN, 1200 SOUTH 47 TH
STREET, CALIFORNIA 94804-4610,
RICHMOND, CALIFORNIA, US;**

• **SHIRLEY IAN M., JEALOTT'S HILL
RESEARCH STATION, BERKSHIRE,
BRACKNELL, GB;**

• **WADE PHILIP P., JEALOTT'S HILL
RESEARCH STATION, BERKSHIRE,
BRACKNELL, GB;**

• **FOLLOWS RICHARD R.,
ZENECA SPECIALITIES, WEST MACHINE
HALL, PO BOX 42, HEXAGON HOUSE,
MANCHESTER, BLACKLEY, GB**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

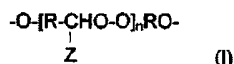
(56) Documente din stadiul tehnicii:

EP 0823993 A; 0780154 A

(54) **MICROCAPSULĂ CU PERETE POLIUREIC, PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA, COMPOZIȚII ȘI METODE PENTRU COMBATAREA DĂUNĂTORILOR**

(57) Rezumat:

Microcapsula este formată dintr-un perete de poliuree și un ingredient sau ingrediente încapsulați, iar peretele microcapsulei conține cel puțin un fragment acetal oligomeric cu formula:



În care R este (a) un fragment conținând o catenă cu 5 până la aproximativ 40 atomi de carbon în mod opțional substituiți, (b) un fragment conținând o catenă cu 4 până la aproximativ 40 atomi de carbon și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legate intern, sau (c) un fragment etilenă sau propilenă în mod

opțional substituit; Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀ alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau C₅-C₈ cicloalchenil în mod opțional substituită; sau benzoil; și n este 1 dacă R este (a) sau (b) sau este 2-20 dacă R este (c). Peretele microcapsulei conform invenției este hidrolizabil în condiții acide, eliberând astfel în mediu ingredientul încapsulat. Invenția este folosită în special pentru încapsularea substanțelor biologice active, folosite în agricultură.

Revendicări: 47

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 121505 B1

RO 121505 B1

1 Invenția se referă la o microcapsulă cu perete polimeric, care conține unul sau mai
2 mulți ingrediente încapsulați, în special o microcapsulă cu perete poliureic, în care peretele
3 microcapsulei conține una sau mai multe unități oligomerice sensibile la condiții acide, la pro-
4 cedee pentru obținerea de astfel de microcapsule, la compoziții încapsulate în microcapsulă
5 și la metode pentru utilizarea lor. Unitatea(tățile) oligomeră(e) permite acționarea eliberării
6 conținutului încapsulat la expunerea capsulelor la condiții acide.

7 Microcapsulele acestei invenții s-au dovedit a fi adecvate în producerea formulărilor
8 încapsulate ale pesticidelor, pentru utilizare atât în agricultură, cât și în domenii neagricole.
9 De asemenea, sunt adecvate pentru utilizare în formulările încapsulate ale substanțelor chi-
10 mice cu aplicații în agricultură, substanțe care nu sunt pesticide, ca regulatori ai creșterii
11 plantelor, regulatori ai creșterii insectelor, fertilizatori și alte materiale cu utilitate în agricul-
12 tură. În plus, acestea sunt utile pentru încapsularea materialelor din afara domeniului agricol,
13 ca încapsularea vopselelor biocide pentru eliberarea controlată în filme de vopsea, în condiții
14 acide blânde.

15 În multe cazuri, mai ales în agricultură, obiectivul producerii compozițiilor microîncap-
16 sulate a fost furnizarea eliberării controlate a ingredientului activ încapsulat și, mai ales, furni-
17 zarea unei eliberări cu eficacitate pe termen mai lung, astfel încât ingredientul activ eliberat
18 pe o perioadă de timp și să fie disponibil întreaga perioadă. Aceasta este important pentru
19 pesticide sau alte ingrediente biologic active care sunt degradate sau descompuse într-o
20 perioadă de timp relativ scurtă, sau în anumite condiții de mediu. Utilizarea compozițiilor
21 microîncapsulate în aceste situații furnizează o activitate mai eficientă a ingredientului încap-
22 sulat pe o perioadă mai lungă de timp, întrucât va fi eliberat continuu în mediu, în cantitatea
23 necesară, și nu într-o doză inițială mare.

24 În general, pesticidele microîncapsulate sunt utilizate în primul rând ca pesticide de
25 preemergentă, adică sunt aplicate pe sol înainte de emergența vegetației sau apariția insec-
26 telor, astfel încât acestea omoară sau controlează speciile de buruieni proaspăt încolțite sau
27 insectele în etapa lor larvară. Și aici, în aceste aplicații, sunt dorite viteze de eliberare relativ
28 scăzute, astfel încât pesticidul să fie eliberat în mediu într-o perioadă de timp, de obicei de
29 minimum câteva săptămâni.

30 Formulările microîncapsulate cu eliberarea rapidă sunt folosite în alte aplicații, ca
31 industriile de publicații și xerografie, în care materiale ca cerneluri, pigmenți, particule de
32 toner etc. sunt microîncapsulate și eliberate rapid la aplicarea de forță fizică sau căldură.
33 Microcapsule cu eliberare rapidă sau instantanee ar putea avea utilitate în agricultură în
34 situații în care nu se dorește eliberarea controlată, dar se dorește microîncapsularea ingredi-
35 entului activ pentru diferite motive. De exemplu, microîncapsularea poate fi dorită pentru a
36 proteja împotriva efectelor toxice dermice ale pesticidelor în timpul manipulării lor (de
37 exemplu, producție, depozitare sau încărcarea în echipamentul de pulverizare). Totuși, o
38 eliberare rapidă a pesticidelor poate fi dorită pentru a face pesticidul imediat disponibil pentru
39 a controla o molimă, așa cum este adesea cazul cu formulările neîncapsulate sau cu
40 eliberare necontrolată ca soluții, emulsii, prafuri, pudre, granule etc. Un alt caz în care este
41 de dorit încapsularea dar cu eliberare rapidă a unui pesticid este în producția de produse
42 pesticide conținând doi ingrediente activi care pot reacționa între ei sau sunt în alt mod
43 incompatibili într-un singur sistem.

44 Microîncapsularea pesticidelor poate adesea furniza o creștere în siguranța manipu-
45 lării pesticidelor, în măsura în care peretele polimeric al unei microcapsule minimizează con-
46 tactul celui care manipulează cu pesticidul activ, mai ales dacă pesticidul este sub forma
47 unei suspensii de microcapsule.

RO 121505 B1

Furnizarea unei formulări de pesticid microîncapsulat cu eliberare controlată ar putea 1
diminua contactul unui manipulator cu pesticidul activ; totuși, ar putea furniza eliberarea 3
rapidă necesară a ingredientului activ, când este aplicată pentru a proteja plante de o molimă 3
datorată insectelor care sunt deja prezente sau care sunt pe punctul de a invada. În plus, 5
produșii încapsulați cu eliberare controlată, conținând piretroizi, ar putea fi utili în controlul 5
industrial, comercial sau rezidențial al molimelor.

EP-A-0823993 dezvăluie microcapsule sensibile la pH care diferă de microcapsulele 7
prezentei invenții prin aceea că peretele microcapsulei are grupe acid carboxilic libere în loc 7
de fragmente acetal. Cererea europeană **EP-A-0780154** dezvăluie microcapsule cu un pere- 9
te din poliuree care diferă față de microcapsulele prezentei invenții prin aceea că reactantul 9
diizocianat conform acestui document conține o grupă ester sau amidă în locul unui fragment 11
acetal. Niciunul din aceste documente europene nu arată sau nu sugerează microcapsulele 11
prezentei invenții. 13

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea de microcapsule cu 15
eliberare controlată a conținutului încapsulat.

Această invenție înlătură dezavantajele menționate mai sus prin faptul că realizează 17
o microcapsulă formată dintr-un perete de poliuree și un ingredient sau ingrediente încapsu- 17
lați între pereți, peretele conținând cel puțin un fragment acetal oligomeric sensibil la acizi. 19
Într-un exemplu preferat de realizare fragmentul acetal, așa cum este prezent în peretele 19
capsulei, are formula:



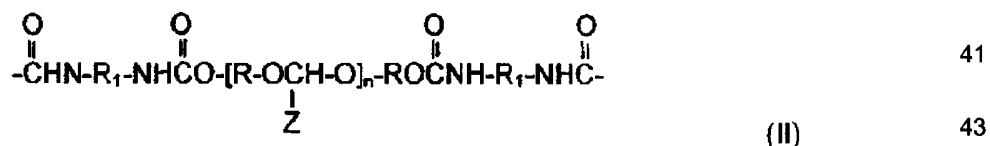
în care: 25

R este (a) un fragment conținând o catenă de 5 până la 40 atomi de carbon în mod 27
opțional substituit, (b) un fragment conținând o catenă de 4 până la 40 atomi de carbon și 27
unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legați intern, sau (c) un fragment 29
etilenă sau propilenă în mod opțional substituit;

Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită, (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀ 31
alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau C₅-C₈ cicloalchenil opțional substituită sau (c) benzoil; și n este 31
1 dacă R este (a) sau (b) sau este 2-20 dacă R este (c).

Într-un alt aspect, această invenție constă dintr-un procedeu pentru producerea de 33
astfel de microcapsule constând din etapele (a) reacția unui acetal oligomeric cu un diizocia- 33
nat având formula OCN-R₁-NCO în care R₁ este un fragment alifatic sau aromatic pentru a 35
produce un prepolimer și (b) utilizarea produsului de la punctul (a) ca prepolimer într-un pro- 37
cedeu de microîncapsulare în poliuree.

Într-un exemplu preferat de realizare, prepolimerul conține un fragment având 39
formula:



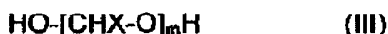
în care R, R₁ și Z sunt descrise mai sus. 45

Această invenție se referă la microcapsule care conțin material încapsulat, care sunt 47
sensibile în prezență de acid și care, la expunerea la un astfel de mediu se sparg și/sau 47
devin poroase, astfel încât să elibereze substanța încapsulată în mediul înconjurător.

RO 121505 B1

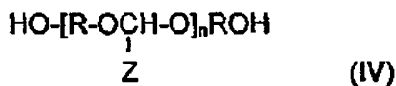
1 Microcapsulele sunt caracterizate prin aceea că au pereții formați din poliuree și
2 conțin un fragment acetal oligomeric. Prin fragment acetal oligomeric se înțelege un fragment
3 care conține una sau mai multe legături acetal în lanț și care are grupe funcționale preferabil
4 la capetele catenei, care pot reacționa cu alte materiale, astfel încât acetalul oligomeric
5 poate fi incorporat într-un perete de microcapsulă.

6 Acetalii oligomerici pot fi sintetizați printr-un număr de metode cunoscute celor cu
7 experiență în domeniu, de exemplu prin copolimerizarea diolilor și aldehydelor, prin copolime-
8 rizarea diolilor și divinil eterilor și prin homo-polimerizarea aldehydelor. În general acetalii
9 oligomerici sunt caracterizați prin aceea că au o grupă cu formula generală:



12 în care identitatea lui X depinde de natura reactanților și reacțiilor utilizate pentru a produce
13 acetalii.

14 Acetalii preferați pentru utilizare în microcapsulele acestei invenții sunt aceia având
15 formula:

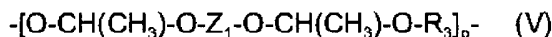


18 în care:

19 R este (a) un fragment conținând o catenă de 5 până la aproximativ 40 atomi de car-
20 bon în mod opțional substituiți, (b) un fragment conținând o catenă de 4 până la 40 atomi de
21 carbon și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legate intern, sau (c)
22 un fragment etilenă sau propilenă în mod opțional substituit;

23 Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită, (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀
24 alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau C₅-C₈ cicloalchenil în mod opțional substituită, sau (c) benzoil;
25 și n este 1 dacă R este (a) sau (b) sau este 2-20 dacă R este (c).

26 Acetalii produși prin copolimerizarea diolilor și divinil eterilor au fragmente cu formula
27 generală:

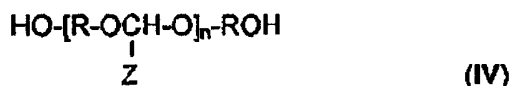


30 în care Z₁ reprezintă o grupă care leagă două fragmente vinil eter și R₃ reprezintă scheletul
31 diolului. Acetalii produși prin homopolimerizarea aldehydelor au fragmente cu formula
32 generală:



36 în care R₄ reprezintă porțiunea derivată dintr-o aldehydă R₄CHO. Așa cum va fi descris mai
37 jos microcapsulele sunt preparate printr-un procedeu în care acetalul oligomeric (preparat
38 anterior) este încorporat într-un prepolimer diizocianat care este apoi transformat într-o poli-
39 uree, în general printr-un procedeu de polimerizare interfacială.

40 Într-un exemplu preferat de realizare, acetalul are formula:



42 în care R și n sunt conform descrierii de mai sus și unitățile acetal oligomeric care sunt conți-
43 nute în pereții poliureici ai capsulei au formula corespunzătoare:



RO 121505 B1

Dacă aceste capsule nu sunt în mediu acid sau sunt într-un mediu numai slab acid funcționează ca și microcapsule poliureice normale cu eliberare controlată prin difuzie permițând eliberarea substanței încapsulate în mediul înconjurător în mod controlat, care este determinat în primul rând de caracteristicile pereților învelișurilor poliureice cum ar fi: grosime, mărimea capsulei, permeabilitate etc. Dacă, pe de altă parte, capsulele sunt plasate într-un mediu acid în care pH-ul este între aproximativ 0,5 și aproximativ 5, (preferabil între aproximativ 1 și aproximativ 3), de exemplu sunt în prezență de, sau în contact cu, o substanță acidă de tipul și/sau într-o cantitate care face ca pH-ul mediului să aibă o valoare între aproximativ 0,5 și aproximativ 5, preferabil între aproximativ 1 și aproximativ 3 și în care este prezentă suficientă apă, fragmentele acetal din peretele capsulei hidrolizează relativ rapid, astfel încât peretele capsulei în întregime, căruia îi lipsește acum o legătură semnificativă din structură, devine poros, determinând eliberarea materialului încapsulat. În funcție de natura peretelui (inclusiv de natura și cantitatea relativă a fragmentelor acetal hidrolizabile și pH-ul mediului) eliberarea ar putea fi relativ rapidă. Ceea ce este obținut prin contactul capsulelor cu un mediu acid nu este neapărat o eliberare rapidă ci o mărire substanțială a vitezei de eliberare. Capsulele acestei invenții pot fi proiectate să dea o eliberare relativ rapidă dacă se dorește.

Materialul încapsulat poate fi orice tip de material pentru care capsulele de acest tip sunt adecvate. Preferabil materialul încapsulat este alcătuit dintr-un lichid; adică poate fi sub forma unui lichid în sine, sau sub forma unui solid care este suspendat sau dizolvat într-un lichid, un amestec de lichide care sunt dizolvate unul în altul sau o emulsie lichidă. Pentru scopurile acestei invenții, produsele vor fi descrise referindu-ne la încapsularea de pesticide agricole sau non-agricole. Totuși, invenția nu este limitată la acestea și, așa cum se menționează mai sus, poate fi utilizată pentru încapsularea de materiale adecvate multor scopuri.

Când materialul încapsulat este o substanță biologic activă, cum ar fi un pesticid, acesta poate fi un singur ingredient activ lichid, un ingredient activ solid dizolvat sau suspendat într-un lichid (în care caz lichidul poate fi un material inert sau poate fi un al doilea ingredient activ care este în formă lichidă), un amestec de lichide dizolvate unul în altul sau o emulsie. Materialul încapsulat poate de asemenea conține alte substanțe ca surfactanți, dispersanți și alte substanțe similare. Dacă oricare dintre materiale, mai ales ingredientul activ este sensibil la lumina ultravioletă, materialul lichid încapsulat poate de asemenea conține un agent de protecție, de exemplu un protector împotriva luminii ultraviolete solid suspendat ca oxid de titan și/sau de zinc conform descrierii din **WO 96/33611** sau alt agent de protecție cunoscut ca negru de fum sau cărbune activ. Așa cum este utilizat aici "ingredientul biologic activ" include nu numai pesticide ca insecticide, erbicide, fungicide, acaricide, antimolii, rodenticide și alte materiale care sunt toxice sau otrăvitoare pentru dăunători, dar și substanțe chimice având activitate biologică asupra dăunătorilor ca regulatori de creștere pentru plante și/sau insecte și cei având efecte benefice ca fertilizatori, hormoni etc.

Fragmentele acetal preferate în pereții capsulei au formula generală:



în care:

R este (a) un fragment conținând o catenă de 5 până la aproximativ 40 atomi de carbon în mod opțional substituiți, (b) un fragment conținând o catenă de 4 până la 40 atomi de carbon și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legate intern, sau (c) un fragment etilena sau propilenă în mod opțional substituit;

Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită, (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀ alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau C₅-C₈ cicloalchenil în mod opțional substituită, sau (c) benzoil;

RO 121505 B1

1 și n este 1 dacă R este (a) sau (b), sau este 2-20, preferabil 2 până la aproximativ 4, dacă
2 R este (c).

3 În mod preferat R este o grupă C_5-C_{40} alchil în mod opțional substituită, preferabil în
4 mod special o grupă C_5-C_{30} alchil în mod opțional substituită, mai preferat o grupă C_8-C_{20}
5 alchil în mod opțional substituită; sau o grupă având formula $-CH_2-R_2-CH_2-$. R_2 este fenil în
6 mod opțional substituit sau C_5-C_{15} cicloalchil sau cicloalchenil (și dacă R_2 este cicloalchenil
7 grupa poate avea una sau mai multe duble legături) în care grupele metilen sunt substituite
8 la cel puțin trei carboni distanță pe inel. Dacă R este $-CH_2-R_2-CH_2-$, grupele metilen nu sunt
9 mai apropiate decât în pozițiile 1- și 3- pe inel, astfel încât cele două grupe metilen împreună
10 cu atomii inelului ai grupei R_2 formează cel puțin o catenă de cinci atomi de carbon.

11 Într-un al doilea exemplu de realizare, R este o grupă sau un fragment care conține
12 o catenă între 4 până la 40 atomi de carbon ca și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf
13 sau grupe NH- legate intern. Într-un al treilea exemplu de realizare, R este un fragment
14 etilenă sau propilenă în mod opțional substituit și n are o valoare între 2 și 20.

15 Necesitatea de a avea cel puțin o catenă de cinci atomi de carbon dacă R este (a)
16 sau o catenă cu cel puțin patru atomi de carbon plus un atom legat intern dacă R este (b)
17 sau o valoare a lui n de cel puțin doi dacă R este (c) este determinată de necesitatea de a
18 preveni ciclizarea internă a acetalului format așa cum este cunoscut în literatură. Minimum
19 de legături în catenă, așa cum este menționat mai sus este suficient pentru a preveni sau
20 cel puțin diminua în mare măsură o astfel de ciclizare nedorită.

21 Oligomerii preferați ai acestei invenții vor avea dimensiuni variabile. Preferabil masa
22 molară medie (M_n) este de cel puțin 200, preferabil între aproximativ 200 până la aproximativ
23 4000, cel mai preferabil între aproximativ 1000 și aproximativ 2000. Grupa Z este, de prefe-
24 rință, o grupă fenil în mod opțional substituită sau o grupă C_1-C_{20} alchil în mod opțional sub-
25 stituită cum ar fi tridecil sau *t*-butil, o grupă C_2-C_{20} alchenil în mod opțional substituită cum
26 ar fi: o grupă crotil sau o grupă C_3-C_8 cicloalchil în mod opțional substituită cum ar fi ciclo-
27 hexil. Poate fi menționat că grupa Z poate fi derivată de la o mono- sau polialdehidă.

28 În general, ingredientele pentru producția acestei invenții sunt alese (printre cele posi-
29 bile), astfel încât să se excludă combinațiile care sunt reactive reciproc, cu excepția cazului
30 în care se dorește reacția. Astfel, alegerea de acetali oligomerici, dioli, aldehide și materiale
31 de încapsulat este făcută astfel, încât să se prevină reacțiile nedorite.

32 În unele cazuri, materialele de încapsulat pot necesita neutralizarea sau o altă modi-
33 ficare, astfel încât să se prevină reacția. Grupele acetal sunt preparate prin tehnici cunos-
34 cute. Acetalii preferați sunt preparați prin condensarea unui diol cu o aldehidă, așa cum este
35 descris, de exemplu în Petrov et al., *Kauchukei Rezina*, Nr. 12, pag. 4 (1983), Pchelintsev
36 et al., *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 21, pag. 285 (1988) și Xu et al., *J. Appl.*
37 *Polymer Science*, Vol. 31, pag. 123 (1986). Diolii utilizați pentru a prepara acetalii oligomerici
38 ai acestei invenții sunt de mai multe tipuri. Primul tip este un alcandiol în mod opțional *alfa*,
39 *omega* substituit cu catenă normală sau ramificată, având 5-40 atomi de carbon. Substitu-
40 enții opționali ai atomilor de carbon includ grupe alchil și alcoxi. Exemple de astfel de compu-
41 puși includ 1,5-pentandiol, 1,8-octandiol, 1,10-decandiol și 1,12-dodecandiol. Al doilea tip
42 de diol este cel având formula generală $HO-CH_2-R_2-CH_2-OH$ în care R_2 este o grupă C_3-C_8
43 cicloalchil sau o grupă C_3-C_8 cicloalchenil în mod opțional substituită sau o grupă fenil și în
44 care grupele metilol sunt substituite la distanță de cel puțin trei atomi de carbon pe inelul
45 cicloalchil sau fenil. Exemple de astfel de compuși sunt 1,4-ciclohexandimetanol și 5-*t*-butil-
1,3-ciclohexandimetanol.

46 Un al treilea tip de diol este un *alfa, omega* alcandiol conținând cel puțin o catenă de
47 4 până la 40 atomi de carbon și unul sau mai mulți calcogeni legați intern preferabil atomi de

RO 121505 B1

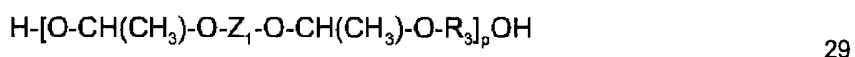
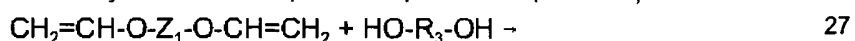
oxigen sau sulf sau grupe -NH-. Exemple de astfel de dioli sunt politetrahidrofuran și poliuretandiol, $H[O-CH_2CH_2O-CONH-(CH_2)_6NHCO]_n-O-CH_2CH_2-OH$. Un alt tip de diol util aici sunt polialchilen glicolii având 2-3 grupe carbon alchilenice. Exemple de astfel de glicoli includ dietilen, trietilen, tetraetilen, dipropilen și pentaetilen glicoli. 1
3

Aldehidele utile în practica acestei invenții includ aldehidele aromatice și alifatică în mod opțional substituite. Substituenții opționali includ halogen, nitro și haloalchil. Pot fi utilizate aldehide nesaturate cu condiția ca fragmentul nesaturat să nu reacționeze cu materialul de încapsulat sau cu alți ingrediente din compoziția finală încapsulată. Aldehidele preferate sunt benzaldehide în mod opțional substituite și C_1-C_{12} alchil aldehide în mod opțional substituite. Reactanți preferați pentru a produce acetali prezentei invenții sunt pentru diol C_8-C_{12} alcandiolii și pentru aldehydă, o benzaldehidă în mod opțional substituită. 5
7
9
11

În general, producerea acetalului oligomeric din diol și aldehydă este efectuată la o temperatură cuprinsă între aproximativ 50 și aproximativ 140°C, în general într-un solvent ca toluen sau xilen la reflux și în prezența unui catalizator, în special acid *p*-toluensulfonic. Alți catalizatori adecvați pentru reacție sunt acidul sulfuric și acidul tricloroacetic. Rapoarte diol : aldehydă sunt între aproximativ 1:1 până la aproximativ 5:1 preferabil între aproximativ 1,1:1 până la aproximativ 1,3:1. Reacția este continuată până când cantitatea adecvată sau calculată de apă a fost îndepărtată prin distilare azeotropă. Modulurile de prelucrare pentru produsul de reacție și recuperarea acetalului oligomeric depind în general de natura reactivilor dar în general implică spălarea soluției cu bază diluată (de exemplu, carbonat de sodiu) pentru a îndepărta catalizatorul acid urmată de spălarea cu apă, uscarea, filtrarea și evaporarea solventului. Aldehyda nereacționată poate fi îndepărtată din oligomer prin tehnici obișnuite cum ar fi triturarea. 13
15
17
19
21
23

Alte tipuri de acetali care pot fi utilizați în această invenție sunt preparați după cum urmează: 25

Copolimerizarea diolilor și divinil eterilor poate fi reprezentată prin reacția:



Această reacție este cunoscută în literatură, de exemplu în Heller et al., *J. Polymer Science, Polym. Lett. Edn.*, 18, 193 (1980), care descrie polimeri având mase moleculare între 33.000 și 200.000. 31

Homopolimerizarea aldehydelor decurge conform reacției: 33



Reacția este cunoscută în literatură, de exemplu în Kubica et al., *Polymer*, 21, 1433 (1980). 37

Indiferent cum este produs, acetalul oligomeric este apoi utilizat ca unul din materialele pentru producerea de microcapsule de poliuree, astfel încât pereții capsulelor rezultate să conțină unități sau fragmente de acetal oligomeric. Într-un exemplu de realizare, pereții capsulei vor conține două sau mai multe tipuri de acetali oligomerici având diferite viteze de hidroliză. Alegerea acetalilor oligomerici pentru includerea în microcapsule, conform acestei invenții, poate fi cu ușurință determinată prin testarea a două proprietăți - stabilitatea lor în prezența bazelor și hidrolizabilitatea lor în prezența materialelor acide, și anume la un pH între aproximativ 0,5 până la aproximativ 5, de preferință între aproximativ 1 până la aproximativ 3. 39
41
43
45

Hidrolizabilitatea în prezența acizilor este cu ușurință determinată utilizând un mod de lucru ca cel descris în exemplul 8 de mai jos. Stabilitatea față de baze este cu ușurință 47

RO 121505 B1

1 determinată prin utilizarea unui mod de lucru similar, utilizând o bază în loc de acid. Viteza
de hidroliză este în general dependentă de natura oligomerului și de acidul utilizat. Există un
3 număr de tehnici cunoscute pentru producerea de microcapsule de poliuree care conțin un
ingredient încapsulat (de obicei sub formă lichidă) inclus într-un perete polimeric al unei
5 capsule. O tehnică principală este producerea unei emulsii ulei în apă care conține unul sau
mai mulți monomeri sau prepolimeri, determinând apoi polimerizarea interfacială, astfel încât
7 să se formeze microcapsule de polimer incluzând în conținut (altul) picăturilor de fază
uleioasă. Două tipuri principale de astfel de polimerizare interfacială sunt procedeul Zeneca,
9 în care monomerii există doar în faza organică (uleioasă), și un alt procedeu, descris în bre-
vete ale diferitelor companii, ca Monsanto și Novartis, în care monomerii sunt conținuți atât
11 în fază organică cât și în fază apoasă.

În procedeul Zeneca, așa cum este descris în brevetul **US 4285720**, cele două faze
13 lichide sunt produse - o fază apoasă conținând apă, unul sau mai mulți surfactanți, și un
coloid de protecție, și o fază organică care conține materialul de încapsulat, opțional unul sau
15 mai mulți solvenți și unul sau mai mulți poliizocianați organici. Fie materialul de încapsulat,
fie solventul pot servi ca solvent pentru poliizocianat sau poliizocianați.

O emulsie ulei în apă a celor două faze este preparată la viteză de forfecare mare.
17 Emulsia este apoi agitată la viteză de forfecare mică și menținută într-un interval de tempe-
ratură între aproximativ 20°C până la aproximativ 90°C, timp în care au loc hidroliza și reacția
19 implicând izocianatul sau izocianații organici pentru a forma o poliuree la interfețele între
picăturile de fază organică și faza apoasă. Ajustarea pH-ului amestecului rezultat și a inter-
21 valului de temperatură în această etapă ajută această reacție de condensare.

Faza apoasă este preparată din apă, un coloid protector și preferabil un surfactant.
În general, surfactantul sau surfactanții în această fază pot fi surfactanți anionici sau nonio-
25 nici cu un domeniu HLB între aproximativ 12 și aproximativ 16. Dacă este utilizat mai mult
de un surfactant, surfactanții individuali pot avea valori HLB mai mici de 12 sau mai mari de
27 16, atâta timp cât valoarea HLB globală a surfactanților combinați va fi în intervalul de aproxi-
mativ 12-16. Surfactanții adecvați includ polietilen glicol eteri ai alcoolilor liniari, nonilfenoli
29 etoxilați, naftalin sulfonați, săruri ale alchilbenzen sulfonaților cu lanț lung, copolimeri bloc
ai propilenei și etilenoxizilor, amestecuri anionice/neionice, și alte substanțe similare. Prefe-
31 rabil porțiunea hidrofobă a surfactantului are caracteristici chimice similare cu faza nemisci-
bilă cu apa. Astfel, când aceasta din urmă conține un solvent aromatic, un surfactant adecvat
33 va fi un nonilfenol etoxilat. Surfactanții în mod special preferați includ copolimeri bloc ai
propilenei cu etilenoxizi și amestecuri anionice/neionice.

Coloidul de protecție prezent în faza apoasă (sau continuă) trebuie să absoarbă
35 puternic pe suprafața picăturilor de ulei și poate fi ales dintr-o gamă largă de astfel de mate-
riale ca poliacriilați, metil celuloză, alcoolul polivinilic, poli(acrilamidă, poli(metilvinil
37 eter/anhidridă maleică), copolimeri grefați ai alcoolului polivinilic și metilvinil eter/acid maleic
(metilvinil eter/anhidridă maleică hidrolizată (vezi brevetul **US 4448929**)) și metalul alcalin
39 din lignosulfonații metalelor alcalino-pământoase. În mod preferat, totuși, coloidul de protec-
ție este ales dintre lignosulfonații metalelor alcaline și alcalino-pământoase, preferabil în mod
41 special lignosulfonați de sodiu.

Gama de concentrații a surfactantului (când este utilizat surfactant) în procedeu este
43 între aproximativ 0,01 și aproximativ 3,0 la sută în greutate, față de faza apoasă, dar pot fi
de asemenea utilizate și concentrații mai mari. Coloidul de protecție este în general prezent
45 în faza apoasă într-o cantitate între aproximativ 1,0 și aproximativ 5,0 la sută în greutate față
de faza apoasă. Cantitatea de coloid de protecție utilizată va depinde de diferiți factori, ca
47 greutatea moleculară, compatibilitatea etc., atât timp cât este prezent suficient pentru a îm-
brăca complet suprafețele tuturor picăturilor de ulei. Coloidul de protecție poate fi adăugat
49

RO 121505 B1

fazei apoase înainte de adăugarea fazei organice sau poate fi adăugat sistemului global după adăugarea fazei organice sau dispersiei acesteia. Surfactanții ar trebui astfel aleși, încât să nu dislocuiască coloidul de protecție de pe suprafețele picăturilor.

Faza organică conține un ingredient biologic activ nemiscibil cu apa ca un pesticid și/sau un alt material de încapsulat, în mod opțional unul sau mai mulți di- și/sau poliizocianati (aromatici). Preferabil, aceasta include un diizocianat aromatic și, preferabil, de asemenea un poliizocianat aromatic având trei sau mai multe grupe izocianat. Solvenții adecvați includ hidrocarburi aromatice ca xileni, naftaline sau amestecuri de substanțe aromatice; hidrocarburi alifatiche sau cicloalifatiche ca hexan, heptan și ciclohexan; alchil esteri inclusiv alchil acetati și alchil ftalați, cetone ca ciclohexanona sau acetofenona, hidrocarburi clorurate, uleiuri vegetale sau amestecuri de unul sau mai mulți astfel de solvenți.

Diizocianatii utilizabili în acest procedeu includ m-fenilen diizocianat, p-fenilen diizocianat; 1-cloro-2,4-fenilen diizocianat; 4,4'-metilenbis(fenilizocianat); 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilen diizocianat; 4,4'-metilenbis(2-metilfenil izocianat); 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilen diizocianat; 2,4-tolilen diizocianat; 2,6-tolilen diizocianat; amestecuri izomere de 2,4-tolilen diizocianat și 2,6-tolilen diizocianat și 2,2',5,5'-tetrametil-4,4'-bifenilen diizocianat. De asemenea, în acest procedeu sunt utilizabili diizocianatii alifatici ca diizocianatii de izoforon și hexan-1,6-diizocianatul.

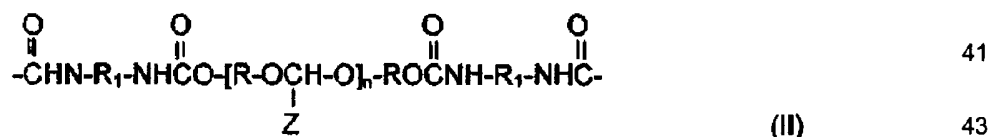
Poliizocianatii aromatici având 3 sau mai multe grupe izocianat includ polimetilen poli-fenilizocianatul (disponibil de la ICI sau Bayer), trifenilmetan triizocianatul ("Desmodur R") și aductul format între 1 mol de trimetilolpropan și 3 moli de tolilen diizocianat ("Desmodur TH") (Produsele Desmodur sunt disponibile de la Bayer A.G.).

În al doilea tip de proces, fazele apoase și organice sunt preparate în mod similar. Totuși, în timp ce în procedeu Zeneca hidroliza izocianatului sau izocianatilor are loc pentru a forma amina corespunzătoare (care reacționează apoi cu izocianatul), în acest procedeu faza apoasă mai conține o amină solubilă în apă care este diferită de amina produsă prin hidroliza izocianatului și care reacționează cu izocianatul sau izocianatii pentru a forma perelele de poliuree al capsulei. O amină în mod special preferată în acest procedeu este hexametilendiamina. Procedee de acest tip sunt descrise, de exemplu, în brevetele **US 4280833** și **4938797**.

Indiferent de procedeu utilizat pentru a produce microcapsulele de uree, acetalul este introdus în procedeu prin reacția lui cu diizocianatul (aromatic) pentru a forma un prepolimer conținând acetal. Preferabil, prepolimerul este alcătuit în mod predominant din molecule având formula:



și/sau conținând mici oligomeri ai acestuia care au până la aproximativ 10 unități cu formula:



în care R, R₁ și Z sunt definite ca mai sus.

Producerea acestui prepolimer este în general efectuată la temperaturi de aproximativ 45° până la aproximativ 60°C, preferabil între aproximativ 50° până la 55°C. Timpii de reacție variază în general între 20...70 min, preferabil 50...60 min. Acetalul oligomeric este

RO 121505 B1

1 utilizat într-un raport molar față de diizocianatul aromatic între aproximativ 1:2 până la
aproximativ 1:20, de preferință între aproximativ 1:3 până la aproximativ 1:5. Un exces de
3 izocianat este necesar pentru a preveni o oligomerizare suplimentară a prepolimerului
conținând acetal.

5 Prepolimerul conținând acetal astfel format poate fi utilizat direct în etapa de micro-
încapsulare.

7 Dacă este utilizată o versiune a procedurii Zeneca care implică includerea atât a
unui diizocianat aromatic, cât și a unui poliizocianat aromatic având trei sau mai multe grupe
9 izocianat, atunci acetalul oligomer reacționează întâi cu diizocianatul pentru a forma prepoli-
merul și poliizocianatul este apoi adăugat fazei organice. Prezența poliizocianatului în timpul
11 formării prepolimerului acetal diizocianat nu este dorită, deoarece ar putea duce la reticulare
nedorită și combinare înainte de etapa de formare a peretelui capsulei.

13 Indiferent dacă este utilizat procedeul Zeneca sau un alt procedeu, produsul rezultat
este o suspensie apoasă a microcapsulelor în care materialul care nu formează peretele în
15 faza organică este conținut în microcapsule. Faza apoasă a suspensiei conține acei adju-
vanți și alte materiale care au fost prezente în faza apoasă a emulsiei (cu excepția mono-
17 merilor prezenți inițial).

Suspensiile de microcapsule astfel produse pot fi utilizate în mod normal pentru astfel
19 de produși, adică prin împachetarea suspensiei și în cele din urmă transferând suspensia
într-un rezervor de pulverizare sau un alt echipament de pulverizare în care este amestecat
21 cu apă pentru a forma o suspensie pulverizabilă. În mod alternativ, suspensia apoasă de
microcapsule poate fi transformată într-un produs uscat prin pulverizare de microcapsule sau
23 alte tehnici cunoscute și materialul rezultat împachetat în formă uscată.

Pentru a utiliza avantajul sensibilității la acid a microcapsulelor datorată prezenței
25 unui fragment acetal oligomeric, la utilizare capsulele sunt puse în contact cu o substanță
acidă. În general, aceasta se va realiza prin adăugarea unei substanțe acide în rezervorul
27 de pulverizare sau în echipamentul de pulverizare care conține microcapsulele și apa astfel
încât eliberarea materialului încapsulat poate începe din rezervorul de pulverizare. Într-un
29 exemplu de realizare a invenției, microcapsulele (fie în suspensie sau sub formă uscată) sunt
împachetate împreună, dar fără a interacționa, cu o substanță acidă adecvată, în oricare
31 dintre forme în general cunoscute sub numele de "pachete gemene", astfel încât substanța
acidă este la îndemână într-o cantitate adecvată pentru utilizarea în acest fel.

33 Pentru utilizarea în filme de vopsea, biocidul sau fungicidul pot fi încapsulate în
microcapsulele prezentei invenției și furnizate ca un concentrat care poate fi amestecat înainte
35 de utilizare, într-o doză adecvată, cu acid carboxilic -conținând latexuri de vopsire care au
fost ajustate la un pH de aproximativ 8 cu amoniac. Apa și amoniacul se vor evapora în mo-
37 mentul turnării și formării filmului. În funcție de conținutul de acid carboxilic și tipul de inițiatori
utilizați pentru a face latexul, pH-ul filmului de vopsea poate scădea la aproximativ 5. Hidro-
39 liza lentă a acetalului la acest pH duce la eliberarea de biocid sau fungicid în film.

Substanța acidă poate fi oricare dintr-un număr de acizi sau substanțe acide și este
41 utilizată într-o cantitate astfel încât să asigure un pH final în prezența microcapsulelor sen-
sibile la acid între aproximativ 0,5 până la aproximativ 5, preferabil între aproximativ 1 și
43 aproximativ 3. Acizi preferați sunt acidul *p*-toluen-sulfonic, acidul sulfuric, și alți acizi organici
sau anorganici ca acidul clorhidric, tricloroacetic, oxalic, picric, formic și azotic.

45 Acidul poate fi introdus astfel încât să asigure direct sau indirect un mediu în care
pH-ul este între aproximativ 0,5 și aproximativ 5, preferabil între aproximativ 1 și aproximativ
47 3 (în prezența capsulelor). În metoda directă, acidul este adăugat într-o cantitate astfel încât
să asigure un mediu în intervalul de pH menționat anterior în momentul sau în apropierea

RO 121505 B1

momentului de adăugare a acidului în rezervorul de pulverizare. Totuși, după pulverizarea unui astfel de produs, pH-ul picăturilor pulverizate va scădea în mod natural datorită unei concentrații mărite de acid pe măsură ce apa se evaporă. În mod corespunzător, în metoda indirectă, cantitatea de acid utilizată în această invenție poate fi mai mică decât aceea care va asigura un pH imediat sau aproape imediat de 0,5 până la 5 (preferabil între aproximativ 1 până la aproximativ 3), dar care este suficient pentru a asigura un astfel de pH după pulverizare pe măsură ce apa pulverizată se evaporă. În general, stabilirea unui pH în rezervorul de pulverizare de 4-6 va duce la un pH al mediului (de exemplu, picătură de apă pe suprafețe ale plantei) care scade la o valoare între aproximativ 1 până la aproximativ 3 pe măsură ce apa se evaporă. Astfel, conceptul acestei invenții include contactarea inițială a microcapsulelor cu o substanță acidă într-un rezervor de pulverizare sau într-un aparat similar, astfel încât mediul inițial este la o valoare a pH-ului de aproximativ 6, apoi are loc pulverizarea sau aplicarea în alt mod a dispersiei rezultate, pe frunziș sau alte suprafețe. Într-o astfel de aplicație pH-ul va scădea pe măsură ce apa se evaporă la o valoare țintă preferată între aproximativ 1 și aproximativ 3.

În mod alternativ, microcapsulele pot fi pulverizate fără a se utiliza acid, în acest caz ele vor funcționa ca și capsule cu eliberare controlată prin difuzie, eliberând lent ingredientul conținut în mediul înconjurător. În aceste condiții, viteza de eliberare este controlată de mărimea particulei, grosimea peretelui și permeabilitatea peretelui.

O altă metodă de introducere a acidului este co-încapsularea unui acid mascat ca un foto-inițiator cationic cu conținutul microcapsulei. Acidul este generat prin expunerea la un alt fel de agent cum este de exemplu lumina ultravioletă. Acidul eliberat poate apoi rupe fragmente sensibile la acid din perete, de exemplu legături silil eter sau sililureido, așa cum este descris în brevetul **US 4766037**.

Efectele biologice ale produsului încapsulat pot fi mărite prin utilizarea unui umectant ca polietilen glicol, glicerol sau alcool polivinilic cu produsul final.

Unul din avantajele microcapsulelor acestei invenții este acela că ele asigură posibilitatea de a produce un produs pesticid mult mai sigur în comparație cu produsele lichide sau solide standard dar, în același timp, să asigure disponibilitatea simplă a materialului încapsulat pentru controlul dăunătorilor.

De exemplu, se cunoaște faptul că insecticidele piretroide provoacă în unele cazuri reacții adverse ale pielii. Această reacție a fost descrisă ca o senzație de arsură, furnicături, amorțeală sau înțepături, care este cel mai pronunțată în regiunea feței manipulatorului. Această reacție, cunoscută ca parestezie, este în general datorată urmelor de piretroid pe fața manipulatorului aplicate prin atingerea din greșeală cu o mână contaminată sau prin manevrarea greșită a substanțelor. În practicile agricole curente, compozițiile care conțin piretroizi pentru aplicarea pe frunzișul plantelor sunt furnizate în forme neîncapsulate, sub formă de concentrate emulsionabile, pudre umectabile și prafuri.

Microîncapsularea pesticidelor utilizată în prezenta invenție poate asigura o creștere a siguranței în manipularea pesticidelor în măsura în care peretele polimeric al microcapsulei minimizează contactul manipulatorului cu pesticidul activ. Proprietățile de eliberare rapidă a compozițiilor acestei invenții permit ca ingredientul activ să fie eliberat în mediu în relativ aceeași concentrație și cu relativ același efect ca o compoziție neîncapsulată tipică. Acest lucru duce la evitarea dezavantajelor generale ale microcapsulelor cu eliberare prin difuzie controlată, care nu sunt satisfăcătoare când este necesară o eliberare relativ completă și rapidă a ingredientului încapsulat.

Invenția poate fi utilizată pentru a produce suspensii de capsule conținând două materiale, de exemplu două erbicide, care pot fi incompatibile reciproc, unul din materiale fiind

RO 121505 B1

1 încapsulat și celălalt conținut în faza apoasă. Aceste compoziții sunt stabile la depozitare dar
3 produc un produs erbicid combinat în rezervorul de pulverizare când este adăugată o sub-
stanță acidă, astfel încât ambele pesticide să fie aplicate împreună.

Invenția este în continuare ilustrată prin următoarele exemple:

5 Exemplele 1-7. Prepararea acetalilor oligomerici

Următoarea metodă a fost utilizată pentru a prepara acetalii din materiale
7 enumerate în Tabelul 1. Un amestec din cantitatea indicată de diol, aldehydă și catalizator
acid *p*-toluensulfonic în toluen sau xilen a fost încălzit la reflux. Reacția a fost continuată
9 până când cantitatea adecvată sau calculată de apă a fost îndepărtată prin distilare azeo-
tropă. Prelucrarea s-a făcut în funcție de natura reactivilor, și anume prin spălarea soluției
11 de toluen și xilen reacționate cu o soluție diluată de carbonat de sodiu pentru a îndepărta aci-
dul *p*-toluensulfonic, urmată de spălare cu apă. După uscare și filtrare, solventul a fost eva-
13 porat sub presiune redusă, rezultând oligomerul brut. Dacă se dorește, aldehyda nereacțio-
nată este îndepărtată prin triturare cu hexan.

Tabelul 1

Exemplul	Diol, mmol	Aldehydă, mmol	Catalizator, mg
17 1	DD, 56	BA, 47	30
2	CHD, 52	BA, 45	30
19 3	DEG, 197	BA, 172	21
4	TEG, 54	BA, 45	50
21 5	DD, 50	CIN, 50	60
6	DD.37	PGLY, 38	70
23 7	DD.37 DEG, 7	BA, 62	30

25 Legendă: OD=1,8-octandiol; DD=1,10-decandiol; CHD=ciclohexan-1,4-dimetanol; DEG=dietilenglicol;
27 TEG=trietilenglicol; BA=benzaldehydă; CIN=cinamaldehydă; PGLY=fenilglioaxal

29 Exemplul 8: Hidroliza acetalilor oligomerici

Acetalii oligomerici preparați ca mai sus au fost supuși hidrolizei acide prin următo-
31 rea metodă: o soluție a acidului în apă este adăugată oligomerului. Sistemul bifazic rezultat
este amestecat intim utilizând un vibrator. După un timp dat se obține de obicei o emulsie
33 tulbure, cu oligomerul ca fază continuă. Hidroliza semnificativă și/sau dispariția turbureii este
vizualizată printr-o scădere a viscozității amestecului. Probele pot fi extrase din amestec la
35 momente date și analizate prin spectroscopie IR sau RMN. În tabelul 2 este prezentat un re-
zumat al hidrolizei acetalilor oligomerici utilizând diferiți acizi și diferite valori pentru pKa.

Tabelul 2

Tipul de oligomer	Mn	Catalizator				Hidroliza	
		tip	pKa	% greutate	molaritate	% (aprox.)	Timp
41 DEG-BA	810	TsOH		1,0	0,3	100	<2 min
43 DEG-BA	721	PA	0,38	1,6	0,4	100	< 5 min

RO 121505 B1

Tabelul 2 (continuare)

Tipul de oligomer	Mn	Catalizator				Hidroliza	
		tip	pKa	% greutate	molaritate	% (aprox.)	Timp
DEG-BA	810	TCA	0,7	1,1	0,4	100	14 min
DEG-BA	721	THBA	1,68	0,2	0,1	100	40 min
DEG-BA	721	OA	1,23(1) 4,192	0,2	0,1	100	50 min
DEG-BA	721	AA	4,75	0,5	0,1	20	24 ore
DEG-BA	721	TPS		0,8	0,2	<5	24 ore
DEG-BA	810	NaOH		26,0	"45"	0	24 ore
DEG-BA	810	TCA	0,7	1,1	0,4	100	14 min
DDOD-BA	2780	TCA	0,7	1,2	0,4	100	45 min

Legendă: PA=acid picric; TCA=acid tricloroacetic; THBA=acid trihidroxibenzoic; OA=acid oxalic; AA=acid acetic; TPS=trifenilsilanol; TsOH=acid p-toluensulfonic; DDOD-BA=oligoacetal făcut din amestec de BA, DD și OD

Prepararea de microcapsule

Următoarele exemple 9-16 reprezintă reacția între toluen diizocianat, ca un diizocianat aromatic reprezentativ, și acetali oligomerici pentru a produce un prepolimer, urmată de formarea de microcapsule. Ingredientul activ care a fost încapsulat a fost, după cum a fost indicat, unul din erbicidele-butilat [BUT], (S-etil diizobutil tiocarbamat) sau fluazifop-P-butil [FPB], (R)-2-[4([5-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi)fenoxi]propanoat.

O soluție a unui acetal oligomeric uscat sau deshidratat și dilaurat de dibutilstaniu (10 mg) în erbicid (jumătate din cantitatea indicată în Tabelul 3) a fost adăugată prin picurarea unei soluții de toluen diizocianat (TDI) în erbicidul rămas. Soluția de acetal oligomeric a fost adăugată, astfel încât să se mențină temperatura amestecului de reacție între 20...25°C. În unele experimente a fost de asemenea utilizat polimetilen polifenilizocianat (PMPI), pentru a asigura reticularea în pereții capsulei. În acele experimente PMPI a fost adăugat fazei organice numai după ce a avut loc formarea prepolimerului între acetalul oligomeric și TDI, astfel încât să prevină reticularea prematură și posibila gelifiere.

Prepolimerul a fost apoi utilizat pentru a prepara microcapsule conținând erbicidul, prin următorul procedeu.

Faza uleioasă a fost adăugată fazei apoase (care combină un emulsifiant și un stabilizator de coloizi) la 25°C sau sub această temperatură și cu agitare în general la aproximativ 2000 rpm. Emulsifierea până la dimensiunea de picătură dorită a fost realizată prin mărirea vitezei de rotație în general până la aproximativ 6000 rpm un timp adecvat. Emulsia rezultată a fost apoi încălzită la aproximativ 50°C timp de aproximativ 3-5 h pentru a forma microcapsulele.

Acest experiment este rezumat în tabelul 3.

RO 121505 B1

Tabelul 3

Ex.	Acetal, g	TDI, g	PMPI, g	Erbicid, g	Raport molar TDI: Acetal
9	DD-BA, 8,28	3,72	0	FPB, 63	3,87
10	DD-BA, 8,28	3,72	0	FPB, 63	3,87
11	DDOD-BA, 8,28	3,72	0	FPB, 63	4,87
12	DDOD-BA, 8,4	3,75	0	FPB, 63	4,84
13	DDOD-BA, 8,33	3,90	0	FPB, 63	5,07
14	DDOD-BA, 8,23	3,72	0	FPB, 63	4,90
15	DDOD-BA, 9,47	4,35	1,74	FPB, 93,36	5,48
16	DDOD-BA, 8,23	3,72	0	BUT, 47	4,90

Următorul mod de lucru a fost utilizat în exemplele 17-30:

Într-un vas prin care s-a trecut azot, s-a adăugat prin picurare o soluție de acetal oligomeric uscat/deshidratat în erbicid (butilat sau fluazifop-*p*-butil, așa cum s-a indicat) unei soluții de izomeri ai TDI în erbicid, viteza de adăugare fiind reglată pentru a menține o temperatură a amestecului de reacție între 20 și 25°C. La terminarea adăugării, amestecul de reacție a fost încălzit la aproximativ 50°C o perioadă de 10 până la 15 min și menținut la 45 până la 60°C încă 20 până la 70 min, în general 50 până la 60 min. Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi răcită la temperatura camerei pe o baie de gheață.

O suspensie de microcapsule conținând erbicidul a fost preparată utilizând procedeul de microîncapsulare Zeneca de polimerizare interfacială și condensare a unui amestec de prepolimer (preparat așa cum s-a descris mai sus) și izomeri de polimetilen polifenilizocianat (PMPI). Faza organică conține erbicid, prepolimer și PMPI. Faza apoasă conține Reax 100M (coloid protector) și un surfactant (Tergital) dizolvat în apă. A fost preparată apoi o emulsie prin dispersarea fazei uleioase în faza apoasă, utilizând un agitator cu viteză mare până când s-a obținut dimensiunea de particulă dorită. Emulsia ulei în apă rezultată a fost apoi încălzită la 50°C±5°C timp de 3...6 h. În unele cazuri, formularea rezultată a fost tamponată și pH-ul ajustat la 10.

Exemplele 17-18. (TDI: Acetal = 2.99 :1)

A fost preparată o compoziție conform procedurii de mai sus, în care 5,01 g de DEG-BA au fost dizolvate în 15,0 g butilat și 3,18 g TDI au fost dizolvate în 10,03 g butilat. Soluția de DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-o perioadă de 10 min. La terminarea adăugării vasul de reacție a fost încălzit la 50°C±5°C timp de 30 min. Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de microcapsule având următoarele compoziții:

RO 121505 B1

Exemplul	17	18	1
	Greutate (g)	Greutate (g)	
Soluție de prepolimer	4,33	6,80	3
PMPI	0,93	0,46	
Butilat	19,60	17,11	5
Reax 100M (soluție 40%)	1,31	1,31	
Tergital 15-S-7 (soluție 20%)	0,41	0,41	7
Apă	24,27	24,21	
Dimensiunea mediană a particulei (μ)	10,5	10,5	9
<i>(PMPI: prepolimer)</i>	<i>(1:1)</i>	<i>(1:3)</i>	

11

Exemplul 19. (*TDI: Acetal = 3.18:1: PMPI: prepolimer = 1: 8*)

A fost preparată o compoziție conform modului de lucru de mai sus, în care 5,00 g DEG-BA au fost dizolvate în 15,04 g butilat și 3,38 g TDI au fost dizolvate în 9,99 g butilat. Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare timp de 15 min. La terminarea adăugării, vasul de reacție a fost încălzit la $50^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ timp de 60 min. Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara o formulare de microcapsule având următoarea compoziție: 4,66 g soluție de prepolimer, 0,21 g PMPI, 19,83 g butilat, 1,33 g Reax 100M (soluție 40%), 0,43 g Tergitol 15-S-7 (soluție 20%) și 24,26 g apă. Dimensiunea mediană a particulei a fost de 7,4 μ .

Exemplul 20. (*TDI: Acetal = 2.99 : 1*)

A fost preparată o compoziție conform modului de lucru anterior, în care 8,02 g DEG-BA au fost dizolvate în 23,99 g butilat și 5,09 g TDI au fost dizolvate în 16,00 g butilat. Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-o perioadă de 17 min. La terminarea adăugării, vasul de reacție a fost încălzit la $50^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ timp de 50 min. Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de microcapsule având următoarele compoziții:

Exemplul	20	29
	Greutate (g)	
Soluție prepolimer	7,16	31
PMPI	0,32	
Butilat	17,38	33
Reax 100M (soluție 40%)	1,34	
Tergital 15-S-7 (soluție 20%)	0,43	35
Apă	24,44	
Dimensiunea mediană a particulei (μ)	2,9	37
<i>(PMPI: prepolimer)</i>	<i>(1:5)</i>	

39

RO 121505 B1

1 Exemplul 21. (TDI: Acetal = 2.99 :1)

3 A fost preparată o compoziție conform modului de lucru anterior, în care 8,02 g
DEG-BA au fost dizolvate în 23,99 g butilat și 5,09 g TDI au fost dizolvate în 16,00 g butilat.
5 Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-un timp de 17 min. La terminarea adău-
gării, vasul de reacție fost încălzit la 50°C±5°C timp de 50 min. Soluția de prepolimer rezul-
7 tată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de microcapsule având următoarele
compoziții:

9	Exemplul	21
		Greutate (g)
11	Soluție prepolimer	6,42
	PMPI	0,45
13	Butilat	17,96
	Reax 100M (soluție 40%)	1,34
15	Tergital 15-S-7 (soluție 20%)	0,43
	Apă	24,50
17	Dimensiunea mediană a particulei (μ)	2,9
	(PMPI: prepolimer)	(1:3)

19

Evaluarea vitezei de eliberare in vitro

21 Această compoziție a fost testată *in vitro* pentru viteza de eliberare în prezență de
acid după cum urmează: 5,0 g de formulare au fost diluate cu 25,0 g apă. Două porțiuni de
23 1,5 g au fost îndepărtate, filtrate sub vid pe hârtie de filtru de 0,22 μ m, și plasate într-un bor-
can (pentru a reduce volatilizarea butilatului) până când s-a efectuat măsurarea vitezei de
25 eliberare. Restul de soluție a fost tratată cu o soluție concentrată de acid *p*-toluensulfonic la
 $pH=2,02$. Soluția tratată cu acid a fost amestecată timp de 10 min, după care câteva mostre
27 de 1,5 g din soluția tratată cu acid au fost extrase, filtrate sub vid pe hârtie de filtru de
0,22 μ m, și plasate într-un borcan (pentru a reduce volatilizarea butilatului) până când s-a
29 efectuat măsurarea vitezei de eliberare.

31 Studiile de viteză de eliberare au fost efectuate utilizând electrobalanța Cahn RH pen-
tru a monitoriza viteza scăderii de greutate prin evaporare a butilatului (un compus tip cu o
presiune de vapori ridicată) din microcapsule sub vid. Proba (pe hârtia de filtru) a fost plasată
33 pe platanul pentru probă al electrobalanței și lăsată să se echilibreze la 40°C timp de
10...15 min într-un sistem etanș înainte de plasarea sub vid. Pierderea de greutate, măsurată
35 cu electrobalanța sub vid, a fost înregistrată pe un aparat de înregistrare.

RO 121505 B1

Tabelul 4

Timpul de expunere (ore)*	Viteză de eliberare (mg/min)	
	Testul 1	Testul 2
1 (netratat)	7,5	6,8
8 (netratat)	9,6	10,7
1	12,3	12,0
2	10,7	13,3
3	14,2	15,6
4	-	12,1
6	17,1	16,4
7	16,0	-
8	20,3	14,9
24	16,0	-

* Timpul de expunere este definit ca timpul între adăugarea de acid și măsurarea vitezei de eliberare
 Notă: Viteza de eliberare a butilatului neîncapsulat a fost determinată a fi de aproximativ 17-19 mg/min

Exemplele 22-25. (TDI: Acetal = 4,99 : 1)

A fost preparată o compoziție conform modului de lucru anterior, în care 8,03 g DEG-BA au fost dizolvate în 24,02 g butilat și 8,50 g TDI au fost dizolvate în 16,00 g butilat. Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-un timp de 17 min. La terminarea adăugării, vasul de reacție fost încălzit la 55°C±5°C timp de 70 min. Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de microcapsule având următoarele compoziții:

Exemplul	22	23	24	25
	Greutate (g)	Greutate (g)	Greutate (g)	Greutate (g)
Soluție prepolimer	7,58	6,84	4,56	8,10
PMPI	0,32	0,47	0,91	0,23
Butilat	16,99	17,54	19,35	16,55
Reax 100M (soluție 40%)	1,34	1,32	1,33	1,33
Tergital 15-S-7 (soluție 20%)	0,44	0,46	0,43	0,43
Apă	24,57	25,67	24,53	24,31
Dimensiunea mediană a particulei (μ)	2,9	9,1	3,2	2,9
(PMPI: prepolimer)	(1:5)	(1 :3)	(1 :1)	(1 :8)

RO 121505 B1

1 **Exemplele 26-27.** (TDI: Acetal = 2,98: 1)

3 A fost preparată o compoziție conform modului de lucru anterior, în care 5,03 g
5 DEG-BA au fost dizolvate în 15,32 g fluazifop-*p*-butil și 3,18 g TDI au fost dizolvate în
7 10,03 g fluazifop-*p*-butil. Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-un timp de
9 10 min. La terminarea adăugării, vasul de reacție a fost încălzit la 50°C±5°C timp de 50 min.
11 Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de micro-
13 capsule având următoarele compoziții:

9	Exemplul	26	27
		Greutate (g)	Greutate (g)
11	Soluție prepolimer	8,53	17,06
	PMPI	0,60	1,20
13	fluazifop- <i>p</i> -butil	22,87	14,36
	Reax 100M (soluție 40%)	1,87	1,89
15	Tergital XD (soluție 20%)	3,74	3,95
	Apă	24,00	23,67
17	NaCO ₃ H ₂ O	0,36	0,36
	NaOH (soluție 25%)	la pH 10	la pH 10
19	Dimensiunea mediană a particulei (μ)	5,6	4,8
	(PMPI: prepolimer)	(1:3)	(1:3)

21

21 **Exemplele 28-29.** (TDI: Acetal = 3.09 : 1)

23 A fost preparată o compoziție conform modului de lucru anterior, în care 5,04 g
25 DEG-BA au fost dizolvate în 15,03 g fluazifop-*p*-butil și 3,30 g TDI au fost dizolvate în 9,99 g
27 fluazifop-*p*-butil. Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-o perioadă de 13 min. La
29 terminarea adăugării, vasul de reacție fost încălzit la 50°C±5°C timp de 50 min. Soluția de
31 prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de microcapsule având
33 următoarele compoziții:

29	Exemplul	28	29
		Greutate (g)	Greutate (g)
31	Soluție prepolimer	7,28	9,53
33	PMPI	0,91	1,23
	fluazifop- <i>p</i> -butil	23,94	21,28
35	Reax 100M (soluție 40%)	1,89	1,87
	Tergital XD (soluție 20%)	3,73	3,73
37	Apă	23,98	24,29
	NaCO ₃ H ₂ O	0,33	0,33
39	NaOH (soluție 25%)	la pH 10	la pH 10
	Dimensiunea mediană a particulei (μ)	9,4	12,9
41	(PMPI: prepolimer)	(1:1,68)	(1:1,68)

RO 121505 B1

Exemplele 30-31. (TDI: Acetal = 4,94: 1)

A fost preparată o compoziție conform modului de lucru anterior, în care 5,04 g DEG-BA au fost dizolvate în 15,02 g fluazifop-*p*-butil și 5,28 g TDI au fost dizolvate în 10,02 g fluazifop-*p*-butil. Soluția DEG-BA a fost adăugată prin picurare într-un timp de 17 min. La terminarea adăugării, vasul de reacție fost încălzit la 50°C±5°C timp de 50 min. Soluția de prepolimer rezultată a fost apoi utilizată pentru a prepara formulările de microcapsule având următoarele compoziții:

Exemplul	30	31	
	Greutate (g)	Greutate (g)	
Soluție prepolimer	7,50	10,01	11
PMPI	0,94	1,19	
fluazifop- <i>p</i> -butil	23,62	20,78	13
Reax 100M (soluție 40%)	1,88	1,88	
Tergital XD (soluție 20%)	3,76	3,75	15
Apă	24,18	24,11	
NaCO ₃ H ₂ O	0,33	0,33	17
NaOH (soluție 25%)	la pH 10,1	la pH 10	
Dimensiunea mediană a particulei (μ)	12,0	12,7	19
(PMPI: prepolimer)	(1:1,6)	(1:1,1,7)	

Evaluare biologică

A fost efectuată evaluarea biologică a microcapsulelor sensibile la acid conținând erbicidul fluazifop-*P*-butil, comparativ cu o microcapsulă similară netratată cu acid și o formulare neîncapsulată comercială a acestui erbicid vândut sub marca Fusilade®DX®. Probele au fost evaluate prin diluare cu apă și formarea de soluții de pulverizare și au fost aplicate în patru proporții diferite: 0,0156, 0,0313, 0,0625 și 0,125 livre/acru (0,0175, 0,0351, 0,0704 și 0,140 kg/ha). Soluțiile au fost aplicate culturilor conținând patru buruieni grase: iarba bărboasă (*Echinochloa crusgalli*), mohor (*Setaria faberi*), mohor comun (*Setaria viridis*), mohor (*Setaria lutescens*) și iarba lată (*Brachiaria platyphylla*). Trei probe de microcapsule preparate conform exemplului 29 au fost incluse în aceste teste. Toate probele de microcapsule au fost preparate în același mod și au avut aceleași proprietăți, și anume:

Procente de greutate erbicid	42	33
Raport molar PMPI/prepolimer	1,74 : 1	
Dimensiunea particulei	12,9 μm	35
Conținut în perete, procente de greutate	10,1	

Un amestec de ulei cu emulgator - "COC" (crop oil concentrate) a fost adăugat în proporție de 1% pentru toate soluțiile pulverizate. Au fost efectuate și teste cu soluție acidă care nu conține erbicid pentru a confirma faptul că acidul în sine nu a contribuit la controlul buruienilor. Aceasta a fost confirmat de teste. Microcapsulele prezentei invenții au fost pulverizate în trei moduri: fără acid (test A), tratat cu acid *p*-toluensulfonic la pH 1,52 (test B) și tratat cu acid *p*-toluensulfonic la pH 1,02 (test C).

RO 121505 B1

Rezultatele acestor teste sunt tabelate în tabelul 5:

Tabelul 5

Probă test	Acid, pH	Control mediu al buruienilor, % (7 zile)
A	-	29,75
B	1,02	47,5
C	1,52	51,0
Fusilade®DX®	-	65,25

Testele martor cu soluție de acid au prezentat puțin sau nici un fel de control asupra buruienilor indicând că acidul în sine nu afectează material aceste rezultate ale testelor. Aceste buruieni pulverizate cu soluția de acid la pH de aproximativ 1 au prezentat în oarecare măsură o ardere a frunzelor. Teste similare au fost efectuate utilizând microcapsule preparate conform exemplului 31 în care raportul TDI/diol a fost de 5 : 1. Acidul a fost utilizat la un pH mai mare de 1,5...2. Unele teste au inclus utilizarea de polietilen glicol (PEG 400) ca umectant. Rezultatele acestor teste sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

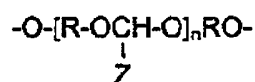
Proba test	Acid, pH	PEG400 (1%)	Control mediu al buruienilor, % (14 zile)
D	-	Nu	36
E	-	Da	63
F	2,07	Nu	50
G	2,05	Da	67
H	1,52	Da	66
Fusilade®DX®	-	Nu	82

Revendicări

1. Microcapsulă formată dintr-un perete de poliuree și un ingredient sau ingrediente încapsulați, **caracterizată prin aceea că** peretele microcapsulei conține cel puțin un fragment acetal oligomeric.

2. Microcapsulă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** fragmentul acetal oligomeric este hidrolizabil la expunerea la condiții acide.

3. Microcapsulă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** fragmentul acetal oligomeric are formula:



în care R este (a) un fragment conținând o catenă cu 5 până la aproximativ 40 atomi de carbon în mod opțional substituiți, (b) un fragment conținând o catenă cu 4 până la aproximativ 40 atomi de carbon și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legate

RO 121505 B1

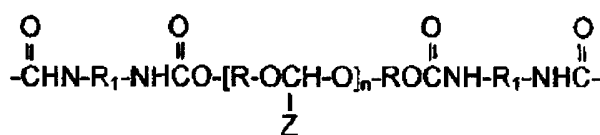
intern, sau (c) un fragment etilenă sau propilenă în mod opțional substituit; Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită; (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀ alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau C₅-C₈ cicloalchenil în mod opțional substituită; sau benzoil; și n este 1 dacă R este (a) sau (b) sau este 2...20 dacă R este (c).

4. Microcapsulă conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că este stabilă în condiții bazice.**

5. Microcapsulă conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că este stabilă în condiții bazice.**

6. Microcapsulă conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că R este C₅-C₄₀ alchil sau o grupă având formula -CH₂-R₂-CH₂ în care R₂ este un fenil în mod opțional substituit sau un inel C₅-C₁₅ cicloalchil sau cicloalchenil opțional substituit, și grupele metilen sunt situate în poziții nu mai apropiate decât pozițiile 1,3 de pe inel.**

7. Microcapsulă conform revendicării 3, **caracterizată prin aceea că fragmentul acetal oligomeric are formula:**



în care R₁ este un fragment alifatic sau aromatic.

8. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că R este o grupă alchil în mod opțional substituită având între 5 și aproximativ 40 atomi de carbon și n este 1.**

9. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că R este o grupă alchil în mod opțional substituită având între 5 și aproximativ 30 atomi de carbon și n este 1.**

10. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că R este o grupă alchil în mod opțional substituită având între 8 și aproximativ 20 atomi de carbon și n este 1.**

11. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că R este C₂-C₃ alchil și n este o valoare cuprinsă între 2 și aproximativ 20.**

12. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că R este C₂-C₃ alchil și n este o valoare cuprinsă între 2 și aproximativ 4.**

13. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că Z este o grupă fenil în mod opțional substituită.**

14. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că R este o grupă având formula -CH₂-R₂-CH₂-, în care R₂ este un fenil în mod opțional substituit sau C₅-C₁₅ cicloalchil sau cicloalchenil în care grupele metilen sunt substituite la cel puțin trei atomi de carbon distanță pe inel.**

15. Microcapsulă conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că R este o grupă C₅-C₄₀ alchil.**

16. Microcapsulă conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că R₂ este o grupă fenil în mod opțional substituită sau un inel C₅-C₁₅ cicloalchil sau cicloalchenil.**

17. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că Z este fenil nesubstituit.**

18. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că ingredientul încapsulat constă dintr-un compus chimic agricol.**

RO 121505 B1

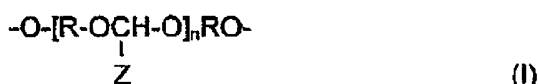
1 19. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că** ingredientul încapsulat constă dintr-un pesticid.

3 20. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că** ingredientul încapsulat constă dintr-unul sau mai multe erbicide.

5 21. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că** ingredientul încapsulat constă dintr-unul sau mai multe insecticide.

7 22. Microcapsulă conform revendicării 3 sau 7, **caracterizată prin aceea că** peretele capsulei mai conține un fragment care generează acid atunci când este expus la lumină.

9 23. Procedeu pentru producerea de microcapsule formate dintr-un perete din poliuree care conține unul sau mai mulți ingredientși încapsulați, **caracterizat prin aceea că**, constă în încorporarea în peretele capsulei a unui acetal oligomeric având fragmentul

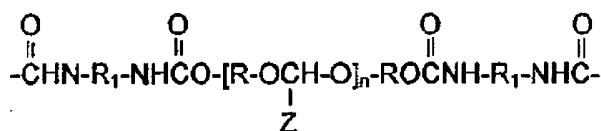


15 în care R este (a) un fragment conținând o catenă cu 5 până la aproximativ 40 atomi de carbon în mod opțional substituiți, (b) un fragment conținând o catenă cu 4 până la aproximativ 40 atomi de carbon și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legate intern, sau (c) un fragment etilena sau propilenă în mod opțional substituit; Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită; (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀ alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau C₅-C₈ cicloalchenil în mod opțional substituită; sau (c) benzoil; și n este 1 dacă R este (a) sau (b) sau este 2...20 dacă R este (c).

23 24. Procedeu conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că** peretele de poliuree este format din materii prime incluzând unul sau mai mulți diizocianați având formula OCN-R₁-NCO în care R₁ este un fragment aromatic sau alifatic.

25 25. Procedeu conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că** peretele de poliuree este format din reacția unui diizocianat având formula OCN-R₁-NCO în care R₁ este un fragment aromatic sau alifatic cu o amină bifuncțională.

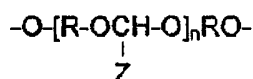
29 26. Procedeu conform revendicării 23, **caracterizat prin aceea că** peretele microcapsulei conține fragmentul:



35 în care R₁ este un fragment aromatic sau alifatic.

37 27. Procedeu conform revendicării 24 sau 25, **caracterizat prin aceea că** un poliizocianat aromatic având trei sau mai multe grupe izocianat este de asemenea utilizat în formarea peretelui de poliuree.

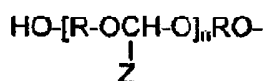
39 28. Procedeu pentru prepararea unei microcapsule formată dintr-un perete din poliuree care conține unul sau mai mulți ingredientși încapsulați, **caracterizat prin aceea că**, constă din încorporarea în peretele capsulei a unui fragment de acetal oligomeric având formula:



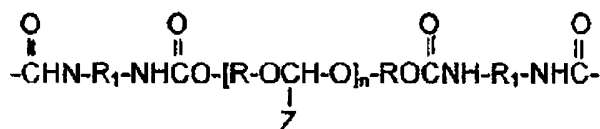
47 în care R este (a) un fragment conținând o catenă cu 5 până la aproximativ 40 atomi de carbon în mod opțional substituiți, (b) un fragment conținând o catenă cu 4 până la aproximativ

RO 121505 B1

40 atomi de carbon și unul sau mai mulți atomi de oxigen sau sulf sau grupe -NH- legate intern, sau (c) un fragment etilenă sau propilenă în mod opțional substituit; Z este (a) o grupă fenil în mod opțional substituită; (b) o grupă C₁-C₂₀ alchil, C₂-C₂₀ alchenil, C₃-C₈ cicloalchil sau cicloalchenil în mod opțional substituită; sau (c) fenilgloxal; și n este 1 dacă R este (a) sau (b) sau este 2...20 dacă R este (c), constând din etapele (a) reacția unui acetal oligomeric având formula:



cu un diizocianat având formula OCN-R₁-NCO, în care R₁ este un fragment alifatic sau aromatic pentru a produce un prepolimer având până la 10 unități conținând acetal având formula generală:



(b) prepararea unui lichid organic care este nemiscibil cu apa constând din prepolimerul din etapa (a) și un ingredient sau ingrediente de încapsulat și o fază apoasă constând din apă, un coloid de protecție și, în mod opțional, un surfactant capabil de a menține lichidul organic sub formă de picături în apă; (c) amestecarea suspensiei de lichid organic în faza apoasă sub agitare intensă pentru a forma o emulsie ulei în apă; și (d) ajustarea după necesitate a temperaturii sau pH-ului emulsiei ulei în apă, astfel încât să aibă loc o reacție de polimerizare la interfața lichid organic/apă pentru a forma microcapsulele.

29. Procedeu conform revendicării 28, **caracterizat prin aceea că** lichidul organic conține în plus un poliizocianat aromatic având trei sau mai multe grupe izocianat.

30. Procedeu conform revendicării 28, **caracterizat prin aceea că** raportul molar acetal oligomeric : diizocianat organic în etapa (a) este între 1 : 2 și 1 : 20.

31. Procedeu conform revendicării 30, **caracterizat prin aceea că** raportul molar acetal oligomeric : diizocianat organic în etapa (a) este între 1 : 3 și 1 : 5.

32. Compoziție **caracterizată prin aceea că** conține o microcapsulă conform revendicării 3 sau 7 și o substanță acidă.

33. Compoziție conform revendicării 32, **caracterizată prin aceea că** substanța acidă este aleasă dintre acizii organici și anorganici.

34. Suspensie apoasă de microcapsule, **caracterizată prin aceea că** microcapsulele sunt definite în revendicările 3 sau 7.

35. Suspensie apoasă de microcapsule conform revendicării 34, **caracterizată prin aceea că** ingredientul încapsulat constă dintr-un prim pesticid și faza apoasă conține un al doilea pesticid.

36. Suspensie apoasă de microcapsule conform revendicării 35, **caracterizată prin aceea că** pesticidul încapsulat este în esență incompatibil cu al doilea pesticid.

37. Suspensie apoasă de microcapsule, conform revendicării 34, **caracterizată prin aceea că** un pesticid este conținut în microcapsule și/sau faza apoasă.

38. Suspensie apoasă de microcapsule, conform revendicării 37, **caracterizată prin aceea că**, conține în plus o cantitate eficientă din punct de vedere agricol dintr-un umectant.

39. Trusă care constă dintr-un prim compartiment conținând microcapsule conform revendicărilor 3 sau 7 și un al doilea compartiment conținând o substanță acidă.

RO 121505 B1

- 1 40. Trusă conform revendicării 39, **caracterizat prin aceea că** primul compartiment
conține o suspensie apoasă de microcapsule.
- 3 41. Trusă conform revendicării 39, **caracterizat prin aceea că** substanța acidă este
aleasă dintre acizii organici sau anorganici.
- 5 42. Trusă conform revendicării 40, **caracterizat prin aceea că** microcapsulele conțin
o primă substanță activă și faza apoasă conține o a doua substanță activă.
- 7 43. Trusă conform revendicării 42, **caracterizat prin aceea că** prima și a doua sub-
stanță activă sunt în esență incompatibile chimic.
- 9 44. Trusă conform revendicării 40, **caracterizat prin aceea că** microcapsulele și faza
apoasă conțin ambele în esență același ingredient activ.
- 11 45. Metodă pentru controlul unor dăunători, **caracterizată prin aceea că**, constă în
aplicarea pe dăunători, pe locul unde sunt dăunătorii sau locației unde aceștia pot fi prezenți,
13 a unei compoziții care constă din microcapsule, conform revendicării 3 sau 7, în care ingre-
dientul încapsulat constă dintr-un pesticid, compoziția menționată fiind aplicată într-o canti-
15 tate eficientă ca pesticid.
- 17 46. Metodă conform revendicării 45, **caracterizată prin aceea că** dăunătorii sunt
aleși dintre vegetația nedorită, insecte, acarieni, molii și rozătoare.
- 19 47. Metodă conform revendicării 45, **caracterizată prin aceea că**, compoziția conține,
de asemenea, o substanță acidă suficientă pentru a cauza hidroliza acetalului oligomeric.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci