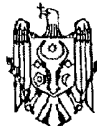




MD 1517 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1517⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁷: A 01 N 25/08,
25/10, 25/14

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 96-0314 (22) Data depozit: 1993.10.06 (31) Nr.: 92309173.0 (32) Data: 1992.10.08 (33) Țara: EP (41) Data publicării cererii: 1998.06.30, BOPI nr. 6/98	(43) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului pe răspunderea solicitantului: 2000.08.31, BOPI nr. 8/2000 (85) 1996.08.12 (86) PCT/EP93/02770; 1993.10.06 (87) WO 94/08455; 1994.04.28
(71) Solicitant: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., NL (72) Inventatori: WEDLOCK, David, John, GB; DE LIND VAN WIJNGAARDEN, Gerhard, NL (73) Titular: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., NL (74) Mandatar: Babak Alexandr, MD	

(54) Preparat solid pentru protecția plantelor de cultură și procedeu de
obținere a lui

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la agricultură, în particular, la un preparat solid pentru protecția plantelor de cultură, precum și la un procedeu de obținere a lui.

Preparatul conține ca bază un ingredient activ și un polimer termoplastic - polivinilpirolidonă.

Procedeul de obținere a preparatului solid pentru protecția plantelor de cultură constă în extruziunea comună a ingredientului activ cu polivinilpirolidonă, cu răcirea ulterioară a extruda-

2

tului până la starea de fragilitate și mărunțirea lui ulterioară. Preparatul granulat obținut poate fi folosit în pastile sau în granule mai mari. Fiecare din aceste forme dispersează rapid la diluarea cu apă și posedă activitate biologică, egală cu activitatea concentratelor emulsionate gata.

Revendicări: 7

5

MD 1517 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la agricultură, în special la un preparat solid pentru protecția plantelor de cultură, precum și la un procedeu de obținere a lui.

5 Mijloacele pentru protecția plantelor de cultură pot fi obținute în formă de preparate solide sau lichide, în special în formă de concentrate, comode pentru exploatare și transportare, care sunt dizolvate în apă imediat înainte de folosire. În așa preparate deseori se introduce o substanță tensioactivă, care facilitează diluarea lor.

10 Preparatele lichide, obținute în formă de concentrate emulsionate, conțin concentrații foarte înalte de solvenți organici (deseori până la 80%) și acest fapt impune insistent cercetarea critică a impactului acestor concentrate asupra mediului ambiant. Concentratele de emulsii au un conținut mai mare de apă, dar ele de asemenea conțin și solvenți organici. Concentratele de suspensii (adică o altă formă lichidă pe bază apoasă) deseori sunt preparate prea vâscoase, ceea ce creează anumite probleme la exploatarea lor și rezultă cu pierderea ingredientului activ din cauza eliberării lui incomplete din ambalaj.

15 Preparatele solide, de asemenea, au un șir de dezavantaje, comun pentru granule și pulberi fiind dificultatea dozării lor exacte. Un alt dezavantaj, mult mai semnificativ, este starea pulverulentă a preparatelor solide, ceea ce suscită riscul inspirării acestor compoziții de către persoanele care le produc sau le utilizează. În speță, tabletele nu sunt utilizate pe larg din cauza dizolvării lor lente. În plus, s-a stabilit că preparatele solide posedă, în general, o activitate biologică mai redusă, comparativ cu preparatele lichide. La utilizarea formelor solide *in situ*, adică nemijlocit pe câmpuri, fermierii de asemenea se confruntă cu problema fuzionării acestor preparate, și deoarece aceste forme de obicei nu se dispersează imediat, aceasta poate cauza colmatarea dispozitivelor pentru stropire, precum și la aplicarea neadecvată a ingredientului activ pe cultura tratată.

20 Este cunoscută utilizarea polivinilpirolidonei (polimer termoplastic) în industria farmaceutică, în calitate de liant sau purtător pentru ingredientele farmaceutice active, în special pentru facilitarea dizolvării materialelor active moderat dizolvabile. La utilizarea polivinilpirolidonei (PVP) în calitate de matrice pentru soluțiile solide, procedeul tradițional de obținere a preparatelor prevede evaporarea solventului și anume componentul activ și materialul termoplastic se dizolvă împreună într-un solvent organic potrivit și apoi acest solvent se evaporă cu obținerea unei forme amorfe solide. Etapa de uscare și evaporare a solventului (pentru evitarea poluării mediului ambiant) sunt proceduri dificile și costisitoare.

30 Utilizarea PVP în industria producătoare de preparate pentru protecția plantelor agricole este puțin eficientă, deoarece problemele dispersării preparatelor au fost soluționate prin utilizarea agenților tensioactivi/emulsifianți.

În plus, există o anumită prejudecată asupra utilizării PVP la temperaturi înalte, existente în condiții de extruziune. În lucrarea "PVP" Polyvinylpyrrolidone-physical, chemical physiological and functional properties" publicată în Technical Bulletin 2550-006 of GAF Ltd, GB se relatează că lucrând cu PVP trebuie evitate temperaturile excesiv de înalte.

35 În cartea autorilor Robinson, Sullivan și Borzelleca intitulată "PVP-A Critical Review of the Kinetics and Toxicology of Polyvinylpyrrolidone (Polidone)", de asemenea, se comunică că în condiții obișnuite PVP este stabilă atât în formă solidă, cât și în soluție. PVP solidă suportă încălzire la 100°C timp de 16 h în atmosfera aerului, însă la 150°C ea se întunecă și își pierde solubilitatea.

40 Utilizarea PVP și polimerilor înrudiți ca purtători termoplastici pentru prepararea substanțelor medicamentoase a fost exclusă din cauza tendinței lor evidente de descompunere.

Este cunoscută utilizarea formelor specifice de PVP în formare prin turnare sau extruziune cu un ingredient farmaceutic activ, însă, în legătură cu aceasta, se atenționează asupra necesității realizării topirii sau înmuierii la temperaturi mai joase decât anumite temperaturi, pentru evitarea descompunerii termice și/sau de oxidare posibile a polimerului, totodată se indică că extruziunea trebuie să se efectueze

45 la temperaturi sub 130°C [1]. Procedeul descris în acest brevet, de asemenea, necesită realizarea formării sau extruziunii cu presare ulterioară la temperaturi de la 50°C la 180°C, iar preparatele obținute prin acest procedeu reprezintă tablete cu eliberare lentă a ingredientului activ. Preparatele menționate, într-adevăr, asigură o eliberare lentă a ingredientului activ și exemplele confirmă că timpul minimal pentru eliberarea completă a ingredientului activ din tableta obținută prin extruziune constituie 16 min, iar timpul maxim - 8 h. Însă, un astfel de preparat solid este absolut inacceptabil pentru folosire în protecția culturilor agricole, când după dizolvare în apă este necesară (și potrivită) o dispersare rapidă.

55 Procesul extruziunii poate fi de asemenea adaptat și pentru obținerea preparatelor cu eliberare rapidă a ingredientului activ, însă se examinează doar posibilitatea modificării tipului și numărului de comonomeri, utilizați pentru obținerea polimerului de polivinilpirolidonă și lipsesc careva exemple concrete de astfel de forme "bucale".

MD 1517 G2

4

Este cunoscut de asemenea un procedeu, cel mai apropiat de procedeul prezentei invenții, care prevede obținerea preparatelor farmaceutice solide prin extruziunea comună a ingredientului activ cu un polimer termoplastic, cu răcirea și triturarea ulterioară a extrudatului, temperatura extrudatului la ieșire, conform

- 5 Dezavantajul procedeuului cunoscut constă în aceea că la realizarea extruziunii din topitură uscată și formare la temperaturi înalte ale amestecului se pot obține doar tablete cu eliberare lentă a ingredientelor active.

- 10 Mai este cunoscută o soluție, care în ansamblu este cea mai apropiată de preparatul solid pentru protecția plantelor de cultură, conform prezentei invenții, care reprezintă o compoziție pesticidă cu conținut de ingredient activ, solvent solubil în apă, substanță liantă termoactivă și aditivi [3].

Dezavantajul preparatului obținut prin procedeele examinate constă în aceea că el este greu solubil, se dispersează lent și dozarea lui este dificilă.

- 15 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este elaborarea unui procedeu de obținere a preparatului solid pentru protecția plantelor de cultură cu dispersie rapidă care ar poseda caracteristici înalte de exploatare și o activitate biologică mai înaltă, comparativ cu formele standard, totodată să corespundă normelor protecției mediului ambiant și să prezinte un produs eficient, comod pentru utilizare nemijlocit pe lanurile fermelor.

- 20 Această problemă se soluționează prin aceea că procedeul de obținere a preparatului solid pentru protecția plantelor de cultură, constând în extruziunea ingredientului activ cu polivinilpirolidonă, răcirea extrudatului până la stare de fragilitate și triturarea lui în pulbere, prevede conducerea procesului în conformitate cu temperatura de topire sau cu profilul gradat de temperatură astfel, încât extrudatul la ieșirea din cilindru extruderului să posede o temperatură de 50... 200°C cu răcirea ulterioară a extrudatului până la o temperatură de 5... 25°C. Extrudatul triturat se presează în tablete sau se aglomerează în granule. Vaporii de apă, formați în procesul extruziunii, se înlătură în vid.

- 25 În calitate de ingredient activ în acest procedeu se utilizează o substanță selectată din grupa: 5-benzil-3-furilmetil (E)-(1R)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)-ciclopropan-carboxilat, permetrină, fenpropatrină, esfenvalerat, fenvalerat, ciflutrină, beta-ciflutrină, lambda-cigalotrină, cigalotrină, delta-metrină, cipermetrină, alfa-cipermetrină, flufenoxuron, oxid de fenbutanină, dimetomorf, iar extruziunea se efectuează în prezența acidului toluensulfonic sau bisulfatului de potasiu și a unui plastifiant selectat din grupa: metil-2-pirolidonă, uree, glicerină.

- 30 Preparatul solid, obținut prin procedeul conform prezentei invenții, cu conținut de ingredient activ, solvent solubil în apă, substanță liantă și aditivi, conține ingredient activ în cantitate de 0,1...41% mas. Rezultatul constă în aceea că preparatul solid, obținut prin extruziunea comună a ingredientului activ cu polivinilpirolidonă, cu răcirea și triturarea ulterioară a extrudatului, are o viteză de dispersie în apă excepțional de înaltă și totodată asigură menținerea completă a activității biologice a ingredientului, utilizat pentru protecția plantelor de cultură. În plus, pentru comoditate produsul granulat poate fi presat în formă de tablete, sau poate fi aglomerat cu formarea unei mase granulate cu granule mai mari.

- 35 Surprinzător s-a descoperit că prin procedeul, conform prezentei invenții, poate fi obținut un preparat solid din care ingredientul activ se eliberează complet timp de mai puțin de 1 min. În plus, s-a determinat că activitatea preparatului solid, obținut prin acest procedeu, depășește activitatea preparatului, obținut prin procedeul care prevede evaporarea solventului, și nu cedează activității concentratelor emulsionate standard comerciale, care conțin același ingredient activ.

- 40 În conformitate cu aceasta, prezenta invenție asigură un procedeu de obținere a preparatului solid cu conținut de ingredient activ pentru protecția plantelor de cultură, care constă în aceea că ingredientul activ se extrudează împreună cu polivinilpirolidona (PVP), după care extrudatul este răcit până la starea de fragilitate, iar apoi se triturează.

- 45 Procesul de triturare constă din fărâmițarea primară în bucăți mari, mărunțirea ulterioară și transformarea în pulbere, care conține granule foarte fine de extrudat. Opțional, extrudatul triturat, obținut prin procedeul conform invenției, poate fi presat (fără încălzire) în tablete, sau aglomerat cu formarea unor granule mai mari, care totodată nu-și pierd capacitatea de dispersie rapidă. Dacă este necesar, înainte de tabletare sau aglomereare, extrudatul triturat poate fi amestecat cu adosuri tehnologice inerte, cum sunt dispersanții tensioactivi sau agenții umectanți, umpluturile, etc.

- 50 Răcirea extrudatului trebuie să se producă imediat după procesul de extruziune și poate fi efectuată prin orice procedeu standard. Totodată, s-a stabilit că este rațională trecerea extrudatului prin dispozitivul cu rulou, care se răcește, de exemplu, cu apă rece sau, opțional, cu amestec rece de apă și antigel. Este potrivită răcirea rapidă a extrudatului până la temperaturi de 5...25°C, în special, de 10... 15°C. Dacă este necesar, extrudatul poate fi extras din dispozitivul cu rulou, de exemplu, prin răzuire sau stratificare, și orientat direct în instalația de triturare, de exemplu, în moara cu valțuri sau, mai potrivit, în moara cu

MD 1517 G2

5

ciocane. Utilizând instalația care unește dispozitivul de răcire cu role și moara cu valțuri pot fi efectuate operațiile de răcire și triturare într-o singură parte a instalației.

5 După triturare extrudatul de preferință este clasificat sau fracționat după mărimea particulelor pentru a obține particule cu dimensiuni optime pentru utilizarea sau prelucrarea ulterioară. Particulele cu dimensiuni nedorite pot fi întoarse la etapa repetată de extruziune, iar particulele cu dimensiuni foarte mari pot fi întoarse la etapa repetată de triturare.

10 Pentru triturare se folosește instalația, care permite de a atinge consistența granulată a extrudatului cu particule, care au diametrul, de exemplu de 250 μ . Compoziția solidă obținută prin procedeul descris are un conținut scăzut de praf, care se formează după cernerea prin sită, astfel excluzând orice probleme legate de exploatarea acestui produs sau pierderile lui.

15 Pentru extruziune poate fi folosit orice extruder potrivit. De regulă, extruderul constă din tambur cilindric, în care el se transportă cu ajutorul, cel puțin a unui șnec. În așa mod, în tambur la temperaturi ridicate se efectuează următoarele acțiuni: deformarea deplasată, pisarea și amestecarea. În așa mod, ingredientul activ și PVP se amestecă la nivel molecular și în timpul combinării corespunzătoare a căldurii date din exterior și efortului interior de deplasare, care ridică temperatura interioară în amestec, se formează soluția solidă a ingredientului activ în PVP.

20 Instalația convenabilă pentru extruziune este extruderul cu două șnecuri cu corotație, de exemplu, extruderul care de obicei este utilizat în industria farmaceutică și alimentară, și de asemenea în producerea polimerilor. În general, extruziunea se efectuează în extruderul cu două șnecuri și tambur, care are zona de alimentare cu răcire și, cel puțin o zonă de topire. În cazul a două sau mai multe zone de topire, fiecare din aceste zone are temperaturi diferite în corespundere cu profilul gradat al temperaturii. Temperatura topirii sau profilul temperaturii sunt alese minuțios, dacă extrudatul după ieșire din cilindru extruderului are temperatura de 50... 200°C, de exemplu, de 150...200°C, preferențial de 80...200°C. În tamburul extruderului pot fi prezente câteva zone, de exemplu, de la 4 până la 9, totodată fiecare din ele are o temperatură anumită, condiționată prin combinarea încălzirii electrice

25 exterioare a tamburului, eforturilor de deplasare interioare, și, după caz, răcirii cu apă. Temperatura amestecului materialelor din interiorul tamburului extruderului deseori depășește considerabil temperatura dată la tambur (din cauza căldurii, generate de eforturile interne de deplasare), și de aceea pentru menținerea temperaturii anumite în fiecare zonă poate fi necesară răcirea exterioară (de exemplu, cu apă), și de asemenea încălzirea. Pentru facilitarea tratării ulterioare a extrudatului în extruder poate fi introdusă forma de presare extruzională, însă, de fapt, ea nu este necesară și dacă, de exemplu, se folosește și valțul răcitor sau agregatul, care constă din valțul răcitor și moară, este preferențial ca forma de presare indicată să lipsească din extruder. În afară de aceasta, dacă este necesar, în extruder poate fi introdusă o secțiune separată pentru amestecarea preventivă.

35 În timpul alegerii utilajului corespunzător pentru efectuarea procedurii invenției prezente, procesul obținerii preparatelor necesare poate fi efectuat continuu, și ca urmare, în proporții industriale, ceea ce este de preferință.

40 În procedeul, conform invenției, de obținere a preparatelor poate fi folosit orice agent pentru protecția plantelor de cultură, care se dizolvă în PVP cu formarea soluției solide și nu se supune descompunerii chimice în timpul extruziunii. Totodată, pentru lucrul la temperaturile comparabile cu temperaturile topirii ingredientului activ și PVP, este necesar de a adapta în modul corespunzător profilul temperaturilor procesului extruziunii. Extruziunea este efectuată la temperatura topirii amestecului ingredient activ/PVP sau, ce este de preferință, la temperatura care depășește punctul de topire indicat. În afară de aceasta, cantitatea ingredientului activ folosit depinde de gradul lui de dizolvare în PVP. În timpul obținerii preparatului solid prin procedeul invenției prezente se admite depășirea hotarului dizolvării ingredientului activ, însă trebuie de avut în vedere că în acest caz pot fi înrăutățite caracteristicile biologice și de dispersie. Fiecărui specialist în domeniu îi este clar că optimizarea temperaturii de lucru și raportului componentelor poate fi

50 efectuată pentru fiecare ingredient activ prin experiențe de rutină. În corespundere cu aceasta, poate fi folosit ingredientul activ, care are temperatura de topire în limitele de 60...200°C.

Ingredientele active concrete, utilizate în procedeul conform prezentei invenții sunt: insecticidele, inclusiv piretroide, de exemplu,

55 5-benzil-3-furilmetil(E)-(1R)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenemetil)ciclopropanocarboxilat;

permetrină(3-fenoxibenzil(IPS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilat;

fenpropatrină((RS)- α -ciano-3-fenoxibenzil-2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilat);

esfenvalerat((S)- α -ciano-3-fenoxibenzil-(S)-2(4-clorfenil)-3-metilbutirat);

MD 1517 G2

6

- fenvalerat((RS)- α -ciano-3-fenoxibenzil(RS)-2-(4-clorfenil)-3-metilbutirat);
ciflutrină((RS)- α -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IRS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropan-carboxilat);
beta-ciflutrină (amestecul reactiv, care conține două perechi enantiomere în raport de 1:2, (S)- α -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IL)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IS)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat cu (S)- α -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IL)-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IS)-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);
lambda-ciglotrină (produs reactiv, ce conține cantități egale de (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil(Z)-(IP)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -ciano-3-fenoxibenzil(Z)-(IS)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);
ciglotrină((RS)- α -ciano-3-fenoxibenzil(Z)-(IPS)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);
delta-metrină((S)- α -ciano-3-fenoxibenzil(IR)-cis-3-(2,2-dibromvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);
cipermetrină((RS)- α -ciano-3-fenoxibenzil(IRS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-1,1-dimetilciclopropancarboxilat); și
alfa-cipermetrină (racemat, ce conține (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil(IR)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -ciano-3-fenoxibenzil(IS)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);
organofosfați, de exemplu, clorfenvinfos(2-clor-1-(2,4-diclorfenil)vinildietilfosfat);
mevinfos(metil-3-(dimetoxifosfinoiloxi)but-2-enoat) și
tetraclovinfos((Z)-2-clor-1-(2,4,5-triclorfenil)vinildimetilfosfat);
oxid de fenbutatină(bis[tris(2-metil-2-fenilpropil)tin]oxid);
flufenoxuron(1-[4-(2-clor- α , α , α -trifluor-p-toliloxi)-2-fluorfenil]-3-(2,6-difluorbenzoil)carbamidă) și
triazamat(etil(3-terț-butil-1-dimetilcarbamoil-IH-1,2,4-triazol-5-iltio)acetat);
erbicide, inclusiv flamprop-M(N-benzoil-N-(3-clor-4-fluorfenil)-D-alanin),
esterul izopropilic(izopropil N-benzoil-N-(3-clor-4-fluorfenil)-d-alaninat),
esterul metilic (metil N-benzoil-N-(3-clor-4-fluorfenil)-D-alaninat);
cianazină(2-(4-clor-6-etilamin-1,3,5-triazin-2-ilamino)-2-metilpropionitril);
fungicide, inclusiv triforin(N,N'-[piperazin-1,4-diilbis([triclormetil)metilen]]diforamid);
aldimorf și dimetomorf ((4[3-(4-clorfenil)-3-(4-clorfenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)acriloi]morfolin) (raportul Z la E de obicei alcătuiește 4:1).
Din clasa piretroidelor pentru obținerea preparatelor cu PVP prin extruziune poate fi folosită, în special, alfa-cipermetrina. Conținutul procentual al α -cipermetrinei ca ingredient activ în preparatul solid poate alcătui 0,1...40% de masă și preferențial 30...35% de masă.
Ingredientul activ poate fi folosit în formă solidă sau lichidă. În cazul în care el este folosit în formă lichidă, alimentarea lui dozată în extruder se efectuează prin orificiul de intrare pentru lichide.
PVP este un produs comercial bine cunoscut, fabricat în diferite forme, de exemplu, așa ca produsele companiilor BASF și ISP. Polimerul solubil în apă și preparatele lui sunt descrise printre altele în Merck Index, ediția a II-a, Monograph 7700. În scopul invenției date pot fi folosite diferite PVP corespunzătoare în orice formă fără limitare.
Însă, este de dorit, ca indicele lor Fikentshev K (US 2706 706 sau Cellulose-Chemic 13(1932), p. 58-64 și 71-84) să alcătuiească 10...100, ceea ce corespunde masei moleculare 5000...700000. Polimerii PVP de preferință au indicele K=20...40, în special 25...35.
Polimerul indicat este de preferință homopolimer, care constă din monomerii vinilpirolidinici, însă, poate fi folosit și copolimerul, cu condiția că cel puțin 50% și mai mult din unitățile polimerice sunt monomerii vinilpirolidinici.
PVP poate fi produs prin orice procedeu standard, de exemplu, prin polymerizare inițiată de peroxidul de hidrogen sau piroxidul organic în solventul corespunzător, așa ca apa sau solventul organic potrivit.
Bineînțeles, PVP trebuie să se topească la temperatura funcțională a extruderului și de aceea poate fi necesar de a alege o PVP comparabilă, reieșind din punctul de topire a ingredientului activ și temperatura necesară pentru extruziune. De exemplu, a fost stabilit că pentru extruziunea cu folosirea

MD 1517 G2

7

alfa-cipermetrinei în calitate de ingredient activ PVP cea mai potrivită este "Argimer 30", livrată de firma ISP. "Argimer 30" are indicele K egal cu 30. Această PVP are temperatura de vitrifiere de 156°...157° (în timpul amestecării cu alfa-cipermetrină, care are temperatura de topire de 77°C, în general temperatura vitrifierii amestecului alcătuiește 146°C).

5 Temperatura potrivită pentru extruziune sau profilul de temperaturi pentru aceste amestecuri trebuie să fie astfel ca extrudatul topit să aibă temperatură mai mare de 77°C, și preferențial, mai mare de 110°C (cum a fost determinat prin experiența de rutină). Amestecurile indicate au fost extrudate satisfăcător la temperatura de 185°C.

10 PVP obținută prin polimerizarea în apă, deseori are conținutul majorat de apă (cca 5% de masă). PVP obținută prin alte procedee, poate de asemenea absorbi apa din atmosferă, datorită naturii sale hidroscopec. Deși în procedeul descris în brevetul US 4 801 460, se cere folosirea NVP (un alt acronim al PVP), în care conținutul apei nu depășește 3,5% de masă, conținutul excesiv de apă fiind nedorit, întrucât evaporarea apei după ieșirea extrudatului polimer/compus activ din capul extruderului condiționează obținerea produselor formate cu pori sau chiar producerea produselor fisurate, însă pentru 15 tratarea extrudatului necesară în conformitate cu procedeul invenției prezente, conținutul apei în PVP nu este critic. În așa caz, dacă se folosește PVP care are conținutul apei mai mare decât, de exemplu, 3,5% de masă, atunci este de dorit ca extrudatul să posede conținut remanent jos de apă. Astfel, încă o particularitate caracteristică și un avantaj al invenției date constă în aceea că în procesul extruziunii vaporii de apă se evaporesc în vid, de exemplu, cu ajutorul pompei cu vid. În așa mod, este preferențial 20 ca extrudatul utilizat să conțină unul sau câteva orificii de evacuare pentru extragerea umidității, unite cu dispozitivul cu pistoane de evacuare pentru evitarea pierderilor de materiale solide, care au loc prin orificiul de evacuare indicat, și de asemenea pompa cu vid pentru evacuarea vaporilor de apă.

După caz, împreună cu ingredientul activ și PVP pot fi extrudate și alte componente, cum sunt, de exemplu, ingredientele active suplimentare sau adaosurile tehnologice, așa ca plastifiantii standard, de 25 exemplu, ureea, glicerina sau N-metil-2-pirolidona. Alegerea oricăror componente suplimentare depinde de scopul final al utilizării compoziției date și/sau de ingredientele de bază ale extruziunii. Așa, de exemplu, pentru extruziunea materialului tehnic de alfa-cipermetrină, care prezintă un amestec racemic a doi cis-2-izomeri, materialul extruzional trebuie să fie ușor acidifiat pentru prevenirea epimerizării sau inversiunea cis-2-izomerilor în cis-1-izomeri. În conformitate cu aceasta, în ingredientele pentru 30 extruziune poate fi inclus acidul organic în cantitate de 0,5... 0,9% de masă, de exemplu, acidul benzoic sau, preferențial, acidul toluensulfonic, în plus rezultate bune pot fi obținute de asemenea în timpul introducerii sărurilor solubile în apă, așa ca hidrogensulfatul de potasiu sau sulfatul de sodiu, din ele, în special, preferențial este hidrogensulfatul de potasiu. Ingredientele pentru extruziune pot fi adăugate în extruder atât separat, cât și în amestec unul cu altul. Totodată, în timpul încălzirii în extruder este preferențial de a folosi amestecul sau combinarea ingredientelor.

35 Pentru ilustrarea invenției prezente în continuare se aduc următoarele exemple. FASTAC este marca înregistrată a produsului pentru alfa-cipermetrină și, în special, prezintă un racemat care constă din (S)- α -ciano-3-fenoxibenzil(IR)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -ciano-3-fenoxibenzil(IS)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat. "% de masă" înseamnă 40 conținutul procentual după masă. TORQUE este marca înregistrată a produsului pentru oxidul de fenbutatină, iar CASCADE înseamnă marca înregistrată a produsului pentru flufenoxuron.

EXEMPLUL 1. Amestecul materialelor fărâmițate în pulbere, indicate mai jos, a fost format cu un malaxor conic din următoarele componente, % de masă:

45	FASTAC (material tehnic, livrat de Shell International Chemical Company)	33,0
50	Polivinilpirolidonă (PVP), Agrimer 30, livrat de firma ISP (Europe) Ltd.	65,5
	Acidul p-toluensulfonic (ex B.D.H. Ltd.)	0,5

0,5 kg de probă a materialului amestecat au fost introduse în extruderul cu două șnecuri APV MP 2030 cu corotație (lungimea/diametrul=25:1). Pentru introducerea în extruder a fost folosit dozatorul volumic (C-tron T-20) cu palnie de încărcare și amestecare. Cilindrii extruderului, care a fost încălzit electric și 55 răcit cu apă, au fost uniți cu pompa cu vid prin orificiul de evacuare, folosită în timpul ermetizării masei topite. Temperaturile zonelor de topire (total - 9) în cilindru au alcătuit 25...175°C (de la un capăt la altul).

MD 1517 G2

8

Vidul se introducea după ermetizarea masei topite cu scopul înlăturării vaporilor de apă, care se formau în cilindru din cauza conținutului în PVP a umidității remanente. Șnecurile extruderului au fost construite astfel, încât secția deplasării de palete sau amestecării era urmată de secția transportului de conveier. Ca rezultat, extrudatul se deplasa la ieșirea din cilindru și se extrudea fără forma de presare extruzională.

5 Temperatura extrudatului permanent a fost controlată. Au fost efectuate câteva extruziuni, temperatura extrudatului alcătuind 80...181°C.

În fiecare serie a experienței extrudatul, care reprezintă o masă topită vâscoasă termoplastică, se introducea direct în instalația de răcire (cu apă la 4°C) cu valțuri. Ca rezultat extrudatul se răcea repede până la o stare vitroasă de fragilitate și apoi era înlăturat în formă de pulbere prin rotirea lângă suprafața a bastoanelor celui mai mare din două valțuri de răcire.

10 După aceasta materialul fărâmițat se tritura în moara cu ciocane și se cernea prin sită cu obținerea dimensiunilor particulelor aproximativ de 250 μ. Granulele obținute se amestecau cu umplutura inertă obișnuită pentru pregătirea pastilelor și se presau în pastile la mașina de pastilare. În timpul încălzirii până la temperatura normală de topire a materialului FASTAC în extrudat nu se găseau cristale vizibile de FASTAC, ceea ce a fost confirmat prin calorimetria diferențiată de scaner (Perkin-Elmer DSC 7).

15 Utilizând stropitorul de raniță Hardy RY 15 la gradul de dizolvare corespunzător concentrației normale de câmp a fost stabilit că soluțiile solide FASTAC-PVP, obținute în forma preventivă (până la presarea în pastile) granulată și cernute prin sită cu obținerea granulelor cu dimensiunile aproximativ până la 250...500 μ, și de asemenea în formă de pastile presate, sunt capabile de a elibera mai mult de 80% de masă a ingredientului activ mai puțin decât într-un min.

20 EXEMPLUL 2. Folosind larvele buha bumbacului *Spodoptera litralis* a fost efectuată compararea activității biologice a două soluții solide FASTAC-PVP și concentratului comercial FASTAC.

FASTAC - preparatul A, a fost obținut prin extruziune din masă topită fierbinte cu triturare ulterioară în moară, cum este descris în exemplul 1, în urma căreia se obține preparatul granulat:

25 FASTAC, material tehnic 333 g
Polivinilpirolidonă, Agrimer 30 662 g
Acid benzoic 5 g

FASTAC - preparatul B, a fost obținut prin dizolvarea materialului tehnic FASTAC și PVP în amestecul 80/20 (părți de masă) a diclormetanului și metanolului cu înlăturarea ulterioară a solventului în vid:

30 FASTAC, material tehnic 333 g
Polivinilpirolidonă, Agrimer 30 666 g
Acid ortofosforic 1 g

FASTAC - preparatul C, reprezintă un concentrat emulsionabil comercial cu concentrația 100 g/L.

Pentru aprecierea activității preparatelor indicate, în laborator, dar în doze, care mai mult corespund condițiilor de câmp, a fost efectuată analiza biologică, în care insectele examinate peste intervale anumite de timp se supuneau influenței sedimentelor uscate de la stropire.

35 Fiecare preparat se spăla cu apă din robinet și soluțiile obținute se introduceau în doze de 40, 20 și 10 g de ingredient activ la hectar (g i.a./ha) cu folosirea stropitorului cu norma de irigare de 375 L/ha. Totodată, se trata separat suprafața interioară a părților de jos și de sus ale cutiilor Petri cu diametrul de 9,0 cm.

40 După, când depunerile stropirii se uscau, în partea mai adâncă a cutiei Petri se introduceau larvele *S. litralis* în stadiul IV de vârstă, apoi cutiile se acopereau cu un capac. În așa mod se asigura tratarea tuturor suprafețelor cu care pot contacta larvele. După perioada de expunere de 12,5 min grupele separate de larve se transferau în cutiile Petri plastice netratate (9,0 cm), în care în calitate de nutreț au fost adăugate discurile varzei chineze. Peste 24 h se calcula procentul de pieire a larvelor. După aceasta

45 testele se repetau și se calculau valorile medii.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Preparatul FASTAC	Doza g i.a./ha	% de pierdere		Media
		testul 1	testul 2	
A	40	100	100	100
	20	100	90	95
	10	60	30	45
B	40	100	100	100
	20	90	90	90
	10	30	10	20

MD 1517 G2

9

C	40	100	100	100
	20	90	100	95
	10	70	80	75

Este necesar de a menționa că preparatul A a manifestat o dispersie foarte fină și rapidă după adăugarea apei. Preparatul B, ca urmare a cristalizării sale mai dense, ce se produce după evaporarea solventului, a necesitat, corespunzător, un timp mai îndelungat pentru dispersie.

Conform tabelului, toate preparatele dau rezultatul cel mai bun la concentrațiile cele mai înalte a ingredientului activ (i.a.), însă, la concentrații mai joase a i.a. preparatul B dă un rezultat mai rău. Preparatul A, adică preparatul FASTAC-PVP extrudat produce un efect bun, în general, analogic efectului obținut cu folosirea preparatului FASTAC comercial, confecționat pe baza unui solvent organic; însă, totodată, preparatul A menționat nu necesită utilizarea unor solvenți indezirabili nici în procesul de obținere a lui, nici în calitate de ingrediente.

În testele biologice similare s-a constatat eficiența preparatelor menționate anterior și contra *Psylla pyricola*, care afectează pomii de păr.

EXEMPLUL 3. Preparatele de PVP: TORQUE, CASCADE și amestecurile de TORQUE și CASCADE au fost obținute prin extruziune din masă topită fierbinte cu răcire ulterioară până la temperatura de 5... 25°C și triturare, așa cum este descris în exemplul 1, cu excepția că în toate zonele extruderului temperatura era de 120°C, iar randamentul extruderului constituia 5 kg/h. Compozițiile concrete astfel extrudate sunt următoarele:

D) TORQUE	410 g
Empicol LZ	50 g
N-metilpirolidonă	50 g
Polivinilpirolidonă K 30 cant. suf.	1 kg
E) TORQUE	350 g
CASCADE	38 g
Empicol LZ	50 g
Bisulfat de sodiu	10 g
N-metilpirolidonă	50 g
Polivinilpirolidonă K 30 cant. suf.	1 kg
F) CASCADE	400 g
Empicol LZ	50 g
Acid toluensulfonic	10 g
N- metilpirolidonă	50 g
Polivinilpirolidonă cant. suf.	1 kg

Pentru fiecare din compozițiile menționate anterior a fost evaluată activitatea ei acaricidă contra dăunătorului fasolei obișnuite - păienjenishului cu două pete *Tetranychus urticae*, prin aplicarea preparatului în variate diluții prin pulverizare. Apoi, peste 15 sau 19 zile după tratare (ZDT) s-a apreciat procentul plantelor afectate. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Preparatul	Doza (ppm. i. a.)	% de afectare
D) TORQUE	40	1,0)
	13	11,2) la 15 ZDT
	4	39,1)
E) TORQUE/CASCADE	40	1,0)
	13	26,3) la 15 ZDT
	4	52,6)
F) CASCADE	7,5	11,2)
	2,5	36,6) la 19 ZDT
	0,75	62,1

EXEMPLUL 4. Preparatul de PVP al dimetomorfului, cu conținut de 25% mas. de ingredient activ și 75 % de substanță tensioactivă, s-a obținut prin extruziune din masă topită fierbinte cu răcire ulterioară până la starea de fragilitate și triturare, așa cum este descris în exemplul 1, cu excepția că temperatura extruderului s-a menținut la nivelul de 165°C. Preparatul manifesta o descompunere nesemnificativă a ingredientului activ și posedă o activitate fungicidă, comparabilă cu activitatea preparatelor standard de dimetomorf, comercializate în formă de concentrate dispersabile.

45

MD 1517 G2

10

5

(57) Revendicări:

- 10 1. Procedeu de obținere a preparatului solid pentru protecția plantelor de cultură prin coextruziunea ingredientului activ cu polimer termoplastic, **caracterizat prin aceea că** în calitate de polimer termoplastic se folosește polivinilpirolidonă, și coextruziunea se efectuează opțional cu aditiv, la temperatura de topire, sau la o temperatură care să asigure extrudatului la ieșirea din cilindrul extruderului temperatura de 50...200°C, cu răcirea ulterioară a extrudatului până la starea de fragilitate,
- 15 după care el se mărunțește și opțional se fasonează.
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** extrudatul mărunțit se presează în pastile sau se aglomerează în granule.
3. Procedeu conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** în procesul extruziunii vaporii de apă rezultați din polivinilpirolidonă se elimină sub vid.
- 20 4. Procedeu conform oricărei din revendicările 1-3, **caracterizat prin aceea că** în calitate de ingredient activ se folosește o substanță, selectată din grupul:
- 5-benzil-3-furilmetil(E)-(1R)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)-ciclopropan-carboxilat, permetrină, fenpropatrină, esfenvalerat, fenvalerat, ciflutrină, beta-ciflutrină, lambda-cigalotrină, cigalotrină, delta-metrină, cipermetrină, alfa-cipermetrină, flufenoxuron, oxid de fenbutatină, dimetomorf.
- 25 5. Procedeu conform oricărei din revendicările anterioare, **caracterizat prin aceea că** în calitate de aditiv se utilizează un stabilizator, selectat din grupa: acid toluensulfonic sau bisulfat de potasiu.
6. Procedeu conform oricărei din revendicările anterioare, **caracterizat prin aceea că** în calitate de aditiv se utilizează un plastifiant, selectat din grupa: metil-2 pirolidonă, uree, glicerină.
- 30 7. Preparat solid pentru protecția plantelor de cultură, care conține ingredient activ, polivinilpirolidonă și opțional aditivi, **caracterizat prin aceea că** reprezintă un coextrudat ce conține 0,1...41,0% masice de ingredient activ.

(56) Referințe bibliografice:

1. US 4 801 460 A
2. EP 240 904 A
3. EP 0 501 798 A

Șef direcție:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROV Tamara

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria