

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

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.

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.

Preparatele solide, de asemenea, au un șir de dezavantaje, dezavantajul 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 ne adecvată a ingredientului activ pe cultura tratată.

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 (pentru evitarea poluării mediului ambiant) a solventului sunt proceduri dificile și costisitoare.

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.

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.

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 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.

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".

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 exemplelor, constituind 120... 170°C, iar temperatura de înmuierie a lui 140...160°C [2].

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.

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.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este elaborarea unui procedeu de obținere 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.

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 cilindrul 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.

În calitate de ingredient activ în acest procedeu se utilizează o substanță selectată din grupa: 5-benzil-3-furilmetil-(E)-(IR)-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.

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.

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 standard emulsionate comerciale, care conțin același ingredient activ.

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.

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 aglomerare, extrudatul triturat poate fi amestecat cu adaosuri tehnologic inerte, cum sunt dispersanții tensioactivi sau agenții umectanți, umpluturile, etc.

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

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.

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.

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 șneac. 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.

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 cilindrul extruderului are temperatura de 50... 200°C, de exemplu, de la 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 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.

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

În procedeele 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 procedeele 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 îi este clar că optimizarea temperaturii de lucru și raportului componentelor poate fi efectuată pentru fiecare ingredient activ prin experimente 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 procedeele conform prezentei invenții sunt: insecticidele, inclusiv piretroide, de exemplu,

5-benzil-3-furilmetil(E)-(IR)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenemetil)ciclopropan-carboxilat;

permetrin(3-fenoxibenzil(IPS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat;

fenpropatrin((RS)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil-2,2, 3,3-tetrametilciclo-propancarboxilat);

esfenvalerat((S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil-(S)-2(4-clorfenil)-3-metilbutirat);

fenvalerat((RS)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(RS)-2-(4-clorfenil)-3-metilbutirat);

ciflutrin((RS)- $\alpha$ -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IRS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);

beta-ciflutrin(amestecul reactiv, care conține două perechi enantiomere în raport de 1:2, (S)- $\alpha$ -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IL)-cis-3-(2,2-diclorvenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- $\alpha$ -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IS)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat cu (S)- $\alpha$ -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IL)-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- $\alpha$ -ciano-4-fluor-3-fenoxibenzil(IS)-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat); lambda-cigalotrin(produs reactiv, ce conține cantități egale de (S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(Z)-(IP)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(Z)-(IS)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);

cigalotrin ((RS)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(Z)-(IPS)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);

delta-metrin((S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(IR)-cis-3-(2,2-dibromovinil)2,2-dimetilciclopropancarboxilat);

cipermetrin((RS)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(IRS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-1,1-dimetilciclopropancarboxilat);

și

alfa-cipermetrin(racemat, ce conține (S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(IR)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(IS)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat);

organofosfat, de exemplu, clorfenvinfos(2-clor-1-(2,4-diclorfenil)vinildietilfosfat);  
 mevinfos(metil-3-(dimetoxifosfinoiloxi)but-2-enoat) și  
 tetraclorvinfos((Z)-2-clor-1-(2,4,5-triclorfenil)vinildimetilfosfat);  
 oxid de fenbutatin (bis[tris(2-metil-2-fenilpropil)tin]oxid);  
 flufenoxiron(1-[4-(2-clor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -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);  
 cianazin (2-(4-clor-6-etilamin-1,3,5-triazin-2-ilamino)-2-metilpropionitril);  
 fungicide, inclusiv triforin(N,N'-[piperazin-1,4-diilbis([triclorometil)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 folosit, în special, alfa-cipermetrinul. Conținutul procentual al  $\alpha$ -cipermetrinului ca ingredient activ în preparatul solid poate alcătui de 0,1... 40% de masă și preferențial de 30% ... 35% de masă.

Ingredientul activ poate fi folosit în formă solidă sau lichidă. În cazul dacă el este folosit în formă lichidă, atunci 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 forme 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 alcătuiască 10-100 ceea, ce corespunde masei moleculare 5000-700000. Polimerii PVP de preferință au indicii K=20-40, în special, 25-35.

Polimerul indicat este de preferință homopolimer, care constă din monomerii vinilpirolidini, însă, poate fi folosit și copolimerul, cu condiția că cel puțin 50% și mai mult din unitățile polimerice sunt monomerii vinilpirolidini.

PVP poate fi produs prin orice procedeu standard, de exemplu, prin polimerizare 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 PVP comparabil, reieșind din punctul de topire a ingredientului activ și temperatura necesară pentru extruziune. De exemplu, a fost stabilit că pentru extruziunea cu folosirea alfa-cipermetrinului în calitate de ingredient activ PVP cel mai potrivit este "Argimer 30", livrat de firma ISP. "Argimer 30" are indicii K egal cu 30. Acest PVP are temperatura de vitrifiere de 156° ... 157° (în timpul amestecării cu alfa-cipermetrinul, care are temperatura de topire de 77°C, în general temperatura vitrifierii amestecului alcătuiește 146°C).

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.

PVP obținut prin polimerizarea în apă, deseori are conținutul majorat de apă (cca 5% de masă). PVP obținut prin alte procedee, poate de asemenea absorbi apa din atmosferă, datorită naturii sale hidroscopice. 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 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 posedă 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 evaporază sub vacuum, de exemplu, cu ajutorul pompei cu vid. În așa mod, este preferențial 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 poma 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 suplimentar sau adaosurile tehnologice, așa ca plastifiantii standard, de 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-cipermetrin, 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 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.

Pentru ilustrarea invenției prezente în continuare se aduc următoarele exemple. FASTAC este marca înregistrată a produsului pentru alfa- cipermetrin și, în special, prezintă un racemat care constă din

(S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(IR)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și

(R)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil(IS)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat. “% de masă”

înseamnă conținutul procentual după masă. TORQUE este marca înregistrată a produsului pentru oxidul fenbutatinei, iar CASCADE înseamnă marca înregistrată a produsului pentru flufenoxironă.

EXEMPLUL 1. Amestecul materialelor fărâmițate în pulbere, indicate mai jos, a fost format cu un malaxor conic:

	% de masă
FASTAC (material tehnic, livrat de Shell International Chemical Company)	33,0
Polivinilpirolidonă (PVP), Agrimer 30, livrat de firma ISP (Europe) Ltd.	65,5
Acidul p-toluosulfonic (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 pâlnie de încărcare și amestecare. Cilindrii extruderului, care a fost încălzit electric și răcit cu apă, au fost uniți cu pompa cu vid prin orificiul de evacuare, folosită în timpul ermetizării masei topite. Temperaturile zonelor de topire (al- 9) în cilindru au alcătuit 25...175°C ( de la un capăt la altul).

Vacuumul 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 extruda fără forma de presare extruzională.

Temperatura extrudatului permanent a fost controlată. Au fost efectuate câteva extruziuni, temperatura extrudatului alcătuit 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.

După aceasta materialul fărâmițat se tritura în moara cu ciocane și se cerna prin sită cu obținerea dimensiunilor particulelor aproximativ de 250  $\mu$ . Granulele obținute se amestecau cu umplătorul inert obișnuit 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 scanner (Perkin-Elmer DSC 7).

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) granulat și cernute prin sită cu obținerea granulelor cu dimensiunile aproximativ până la 250-500  $\mu$ , 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 1 min.

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:

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 diclorometanului și metanolului cu înlăturarea ulterioară a solventului sub vacuum:

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

FASTAC - preparatul C reprezintă din sine concentratul 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.

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 prelucra separat suprafața interioară a părților de jos și de sus ale cutiilor Petri cu diametrul de 9,0 cm.

După, când depunerile stropirii se uscau, în partea mai adâncă a cutiei Petri se introduceau larvele S. littoralis în stadiul IV de vârstă, apoi cutiile se acopereau cu un capac. În așa mod se asigura prelucrarea 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 neprelucrate (9,0 cm), în care în calitate de nutreț au fost adăugate discurile varzei chineze. Peste 24 h se calcul procentul de pieire a larvelor. După aceste teste 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
C	40	100	100	100
	20	90	100	95
	10	70	80	75

Este necesar de a menționa că preparatul A a manifestat o dispersi 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 dispersi.

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 în 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 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  
 Bisulfatul de sodiu 10 g  
 N-metilpirolidonă 50 g

Polivinilpirolidonă K 30 cant. suf.	1 kg
F) CASCADE	400 g
Empicol LZ	50 g
Acid toluenosulfonic	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 - păienjenişului cu două pete *Tetranychus urticae*, prin aplicarea preparatului în variate diluții prin pulverizare. Apoi, peste 15 sau 19 zile după tratare (ZDT-zile după tratare) s-a apreciat procentul plantelor afectate. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

Preparatul	Doza (ppm. d. 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.