



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1015232-6 B1

(22) Data do Depósito: 16/06/2010

(45) Data de Concessão: 25/07/2017



(54) Título: COMPOSIÇÕES BIOCIDAS, E USO DE DIALQUILAMIDAS À BASE DE ÁCIDO 4-OXOPENTANÓICO (ÁCIDO LEVULÍNICO)

(51) Int.Cl.: A01N 25/02; A01N 25/30; A01N 33/20; A01N 43/653; A01N 47/34; A01N 51/00; A01N 33/22; A01P 3/00; A01P 7/00; A01P 13/00; A01N 37/42; A01N 37/18

(30) Prioridade Unionista: 24/06/2009 EP 09 008232

(73) Titular(es): COGNIS IP MANAGEMENT GMBH

(72) Inventor(es): JOAQUIN BIGORRA LLOSAS; STÉPHANIE MERLET; RAMON VALLS; JAVIER RAYA; INGO FLEUTE-SCHLACHTER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES BIOCIDAS, E USO DE DIALQUILAMIDAS À BASE DE ÁCIDO 4-OXOPENTANÓICO (ÁCIDO LEVULÍNICO)**".

Campo da Invenção

[001] A presente invenção se refere à área de produtos agroquímicos e a composições biocidas que compreendem certas amidas e seu uso como solventes ou dispersantes para biocidas.

Fundamento da Invenção

[002] Biocidas, e em particular pesticidas tais como fungicidas, inseticidas e herbicidas, são importantes agentes auxiliares para agricultura a fim de proteger e aumentar as culturas. Dependendo das várias e com frequência muito específicas necessidades, existe uma enormidade de ingredientes ativos que apresentam estruturas químicas e comportamentos muito diferentes. No entanto, sabe-se bem do estado da técnica que continua difícil preparar soluções aquosas desses ingredientes ativos que exibam uma estabilidade satisfatória, especialmente se armazenadas a temperaturas muito baixas ou elevadas durante longo período. Na verdade, as soluções mostram uma forte tendência ou a separar-se ou a formar cristais, o que torna necessário redispersar os ingredientes ativos nas composições antes de cada aplicação a fim de obter um produto homogêneo. Devido ao fato de que em equipamentos de pulverização, que são habitualmente usados para a aplicação de formulações aquosas de agentes de tratamento de plantas, diversos filtros e bicos estão presentes, aparece um problema adicional que está relacionado com o bloqueio desses filtros e bicos como resultado da cristalização de composto ativo durante a aplicação de licores de pulverização aquosos baseados em compostos sólidos ativos.

[003] O pedido de patente europeu **EP 0453899 B1** (Bayer) descreve o uso de dimetilamidas derivadas de C₆-C₂₀ ácidos graxos satu-

rados como inibidores de cristalização de derivados de azóis que podem ser aplicados como fungicidas. Infelizmente, as dimetilamidas sugeridas na patente são úteis para um número limitado de compostos ativos. Mesmo no caso de azóis e derivados de azóis, a capacidade de inibir cristalização indesejada é limitada a temperaturas ambientes, ao mesmo tempo em que os produtos ficam perto de se tornarem inúteis no caso de as soluções terem de ser usadas a temperaturas de cerca de 5 a 10°C.

[004] O problema subjacente à presente invenção foi identificar novos solventes adequados para desenvolver novas composições biocidas que permitam preparar produtos com teores de ingredientes ativos iguais ou superiores aos daqueles obteníveis no mercado. Os novos solventes precisam ser seguros e ecológicos; devem também permitir obter composições biocidas concentradas (em média, mais de 25% de material ativo) independentemente da estrutura química do biocida. Em particular, as composições devem exibir características melhoradas de poder de solubilização, estabilidade sob armazenamento e tendência reduzida a formar cristais em uma ampla faixa de biocidas dentro de uma faixa de temperaturas entre 5 e 40°C. Finalmente, outro objetivo da invenção foi projetar formulações de concentrados emulsificáveis com cossolventes específicos e sistema emulsificante que proporcionam estabilidade de emulsão superior, em particular com relação a opacidade e formação de camadas.

Descrição Detalhada da Invenção

[005] A presente invenção se refere a composições biocidas que compreendem:

- (a) amidas baseadas em ácidos cetocarboxílicos,
- (b) biocidas e, opcionalmente,
- (c) componentes oleosos ou cossolventes e/ou
- (d) emulsificantes.

[006] Surpreendentemente, observou-se que amidas, preferencialmente dialquilamidas e mais preferencialmente dimetilamidas obtidas de ácidos cetocarboxílicos, como, por exemplo, a dimetilamida de ácido 4-oxopentanoico (ácido levulínico), apresentam um poder de solubilização melhorado em comparação com dimetilamidas de ácidos graxos conhecidos no estado da técnica. O requerente verificou que as amidas de ácidos cetocarboxílicos são capazes de dissolver ou dispersar uma ampla faixa de biocidas mesmo sob condições drásticas, o que significa tempos de armazenamento de pelo menos quatro semanas a temperaturas entre 5 e 40°C sem separação de fases ou sedimentação. Adicionar componentes oleosos como cossolventes, especialmente aqueles que apresentam uma estrutura de éster, às composições leva a formulações de concentrados emulsificáveis que apresentam elevado comportamento de emulsão e estabilidade, em particular com relação a opacidade e formação de camadas.

Amidas de ácidos cetocarboxílicos

[007] Amidas de acordo com a presente invenção (componente a) podem ser derivadas de ácidos cetocarboxílicos. Preferencialmente, as amidas seguem a fórmula geral (I),



em que R^1CO representa $R^4(CH_2)_nCO(CH_2)_m$, R^2 e R^3 independentemente representam hidrogênio ou grupos alquila que apresentam 1 a 10 átomos de carbono, R^4 representa hidrogênio ou um radical alquila que apresenta 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente substituídos por um ou mais grupos funcionais, e m e n representam ambos independentemente zero ou números inteiros de 1 a 10, sob a condição de que $(n+m)$ seja diferente de zero. Exemplos de grupos funcionais são grupos arila ou furano. A invenção também cobre amidas cíclicas. As espécies mais preferidas que exibem o melhor desempenho em dissolver ou dispersar um enorme número de diferentes biocidas por

um longo período e tanto a baixas como a altas temperaturas são dialquilamidas, em particular dimetilamidas ou dialquil(iso) octilamidas de ácido 4-oxopentanoico (ácido levulínico) ou ácido 2-oxopropanoico (ácido pirúvico).

Biocidas

[008] Um biocida no contexto da presente invenção é um agente de proteção de plantas, mais particularmente uma substância química capaz de matar diferentes formas de organismos vivos usados em campos tais como medicina, agricultura, silvicultura e controle de mosquitos. Também enumerados sob o grupo de biocidas são os chamados reguladores de crescimento de plantas. Normalmente, biocidas são divididos em dois subgrupos:

- pesticidas, que incluem fungicidas, herbicidas, inseticidas, algicidas, moluscicidas, acaricidas e rodenticidas (aqui, *The Pesticide Handbook*, 14^a edição, BCPC 2006, é incluído como referência) e
- antimicrobianos, que incluem germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirais, antifúngicos, antiprotozoários e antiparasitas.

[009] Biocidas podem também ser adicionados a outros materiais (normalmente líquidos) para proteger o material de infestação e crescimento biológicos. Por exemplo, certos tipos de compostos de amônio quaternário (quats) podem ser adicionados a água de piscina ou sistemas de água industriais para atuar como um algicida, protegendo a água de infestação e crescimento de algas.

Pesticidas

[010] A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) define um pesticida como "qualquer substância ou mistura de substâncias destinada a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga". Um pesticida poderá ser uma substância química ou agente

biológico (tal como um vírus ou bactérias) usados contra pragas, incluindo insetos, patógenos de plantas, ervas daninhas, moluscos, aves, mamíferos, peixes, nematoides (áscaris) e micróbios que competem com humanos por alimento, destroem propriedade, propagam doença ou constituem um incômodo. Nos exemplos seguintes, pesticidas adequados para as composições agroquímicas de acordo com a presente invenção são os seguintes:

Fungicidas

[011] Um fungicida é um de três métodos principais de controle de pragas – o controle químico de fungos nesse caso. Fungicidas são compostos químicos usados para impedir a propagação de fungos em jardins e plantações. Fungicidas são também usados para combater infecções fúngicas. Fungicidas podem ser de contato ou sistêmicos. Um fungicida de contato mata fungos quando pulverizado em sua superfície. Um fungicida sistêmico tem de ser absorvido pelo fungo antes de o fungo morrer. Exemplos de fungicidas adequados, de acordo com a presente invenção, abrangem as seguintes classes químicas e exemplos correspondentes:

- Aminopirimidinas tal como bupirimato,
- Anilino pirimidinas tais como ciprodinila, mepanipirim, pirimetanila,
- Heteroaromáticos tal como himexazol,
- Hidrocarbonetos heteroaromáticos tal como etridiazol,
- Clorofenilas/Nitroanilinas tais como cloroneb, diclorano, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metila,
- Fungicidas de benzamida tal como zoxamida,
- Benzenossulfonamidas tal como flusulfamida,
- Benzimidazóis tais como acibenzolar, benomila, benzo-tiazol, carbendazim, fuberidazol, metrafenona, probenazol, tiabendazol, triazóxido e fungicidas precursores de benzimidazol,

- Carbamatos tais como propamocarb, dietofencarb,
- Carboxamidas tais como boscalida, diclocimet, etaboxam, flutolanila, pentiopirad, tifluzamida,
- Cloronitrilas tal como clorotalonila,
- Amidas de ácido cinâmico tais como dimetomorf, flumorf,
- Cianoacetamida oximas tal como cimoxanila,
- Ciclopropancarboxamidas tal como carpropamida,
- Dicarboximidas tais como iprodiona, octilinona, procimidona, vinclozolina,
- Dimetilditiocarbamatos tais como ferbam, metam, tiram, ziram,
- Dinitroanilinas tal como fluazinam,
- Ditiocarbamatos tais como *mancopper*, mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, zineb,
- Ditiolanos tal como isoprotiolano,
- Antibióticos de glicopiranosila tais como estreptomicina, validamicina,
- Guanidinas tais como dodina, guazatina, iminoctadina,
- Antibióticos de hexopiranosila tal como casugamicina,
- Hidroxianilidas tal como fenexamida,
- Imidazóis tais como imazalila, oxpoconazol, pefurazoto, procloraz, triflumizol,
- Imidazolinonas tal como fenamidona,
- Inorgânicos tais como mistura Bordeaux, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxicloreto de cobre, sulfato de cobre(II), sulfato de cobre, acetato de cobre(II), carbonato de cobre(II), óxido cuproso, enxofre,
- Isobenzofuranonas tal como ftalida,
- Mandelamidas tal como mandipropamida,

- Morfolinas tais como dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina, aldimorf,
- Organotinas tal como fentina,
- Oxazolidinonas tal como oxadixila,
- Fenilamidas tais como benalaxila, benalaxil-M, furalaxila, metalaxila, metalaxil-M, ofurace,
- Fenilpirazóis tal como fipronila,
- Fenilpirróis tal como fludioxonila,
- Fenilureias tal como pencicuron,
- Fosfonatos tal como fosetila,
- Ácidos ftalâmicos tal como tecloftalam,
- Ftalimidas tais como captafol, cáptan, folpet,
- Piperazinas tal como triforina,
- Propionamidas tal como fenoxanila,
- Piridinas tal como pirifenox,
- Pirimidinas tais como fenarimol, nuarimol,
- Pirrolquinolinonas tal como piroquilon,
- Qils tal como ciazofamida,
- Quinazolinonas tal como proquinazida,
- Quinolinas tal como quinoxifeno,
- Quinonas tal como ditianona,
- Sulfamidas tais como tolilfluanida, diclofluanida,
- Estrobilurinas tais como azoxistrobina, dimoxistrobina, famoxadona, fluoxastrobina, cresoxim-metila, metominoestrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisaestrobina,
- Tiocarbamatos tal como metassulfocarb,
- Tiofanatos tal como tiofanato-metila,
- Tiofencarboxamidas tal como siltiofam,
- Fungicidas de triazol tais como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol,

fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, fluotrimazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanila, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, quinconazol,

- Triazolbenzotidazóis tal como triciclazol,
 - Carbamatos de valinamida tais como iprovalicarb, bentiavalicarb,
 - Fluopicolida,
 - Pentaclorofenol,
- e suas misturas.

Herbicidas

[012] Um herbicida é um pesticida usado para eliminar plantas indesejadas. Herbicidas seletivos matam alvos específicos ao mesmo tempo em que deixam a cultura desejada relativamente ilesa. Alguns desses herbicidas atuam interferindo no crescimento da erva daninha e frequentemente baseiam-se em hormônios vegetais. Herbicidas usados para limpar terrenos baldios são não-seletivos e eliminam todo material vegetal com que entram em contato. Herbicidas são amplamente usados em agricultura e no controle da relva da paisagem. Eles são aplicados em programas de controle total de vegetação (TVC) para manutenção de rodovias e ferrovias. Quantidades menores são usadas em silvicultura, sistemas de pastagens e controle de áreas protegidas como hábitat de vida selvagem. Em geral, podem ser usados ingredientes ativos representativos que incluem várias classes químicas e exemplos correspondentes:

- Anilidas tal como propanila,
- Ácidos ariloxicarboxílicos, por exemplo, MCPA-tioetila,
- Ariloxifenoxipropionatos, por exemplo, clodinafop-propargila, cialofop-butila, diclofops, fluazifops, haloxifops, quizalofops,
- Cloroacetamidas, por exemplo, acetoloclor, alaclor, bu-

taclor, dimetenamida, metolaclor, propaclor,

- Cicloexanediona oximas, por exemplo, cletodim, setoxidim, tralcoxidim,

- Benzamidas tal como isoxabeno,
- Benzimidazóis tais como dicamba, etofumesato,
- Dinitroanilinas, por exemplo, trifluralina, pendimetalina,
- Éteres difenílicos, por exemplo, aclonifeno, oxifluorfenol,
- O derivado glifosato de glicina, um herbicida sistêmico não-seletivo (ele mata qualquer tipo de planta) usado em extermínio para plantio direto e para controle de ervas daninhas em plantações que são geneticamente modificadas para resistir a seus efeitos,

- Hidroxibenzonitrilas, por exemplo, bromoxinila,
- Imidazolinonas, por exemplo, fenamidona, imazapic, imazamox, imazapir, imazaquina,

- Isoxazolidinonas, por exemplo, clomazona,
- Paraquat tal como bupiridílio,
- Carbamatos de fenila, por exemplo, desmedifam, fenmedifam,

- Fenilpirazóis, por exemplo, piraflufen-etila,
- Fenilpirazolinolinas, por exemplo, pinoxadeno,
- Ácidos piridinecarboxílicos ou auxinas sintéticas, por exemplo, picloram, clopiralida e triclopir,

- Pirimidiniloxibenzoicos, por exemplo, bispyribac-sódio,
- Sulfonilureias, por exemplo, amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metila, clorsulfuron, flazasulfuron, foramsulfuron, flupirsulfuron-metil-sódio, nicossulfuron, rimsulfuron, sulfossulfuron, tribenuron-metila, trifloxisulfuron-sódio, triflussulfuron, tritosulfuron,

- Triazolpirimidinas, por exemplo, penoxsulam, metossulam, florassulam,

- Tricetonas, por exemplo, mesotrionas, sulcotriona,
- Ureias, por exemplo, diurono, linurono,
- Ácidos fenoxicarboxílicos tais como 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops,
- Triazinas tais como atrazina, simazina, terbutilazina, e suas misturas.

Inseticidas

[013] Um inseticida é um pesticida usado contra insetos em todas as formas de desenvolvimento. Os inseticidas incluem ovicidas e larvicidas usados contra os ovos e larvas de insetos. Inseticidas são usados em agricultura, medicina, indústria e casas. A seguir, são mencionadas classes químicas adequadas e exemplos de inseticidas:

- Abamectina, emamectina,
- Diamidas antranílicas tal como rinaxipir
- Auxinas sintéticas tal como avermectina,
- Amidinas tal como amitraz,
- Diamida antranílica tal como rinaxipir,
- Carbamatos tais como aldicarb, carbofurano, carbarila, metomila, 2-(1-metilpropil)fenila metilcarbamato,
- Inseticidas clorados tais como, por exemplo, Camfeclor, DDT, Hexaclorocicloexano, gama-Hexaclorocicloexano, Metoxiclor, Pentaclorofenol, TDE, Aldrina, Clordano, Clordecona, Dieldrina, Endossulfano, Endrina, Heptaclor, Mirex,
- Imitadores de hormônio juvenil tal como piriproxifeno,
- Neonicotinoides tais como imidacloprida, clotianidina, tiacloprida, tiametoxam,
- Compostos de organofosforados tais como acefato, azinfos-metila, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metila, diazinono, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, dissulfotono, dtoprop, fenamifos, fenitrotiono, fentiono, fostiazato, malationo, metamido-

fos, metidationo, metil-parationo, mevinfos, naled, ometoato, oxidemeton-metila, parationo, forato, fosadona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metila, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfono,

- Oxadiazinas tal como indoxacarb,
- Compostos derivados de toxinas vegetais tais como derris (rotenona), piretrum, neem (azadiractina), nicotina, cafeína,
- Feromonas tais como *cuellure*, metil eugenol,
- Piretroides tais como, por exemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralome-trina, transflutrina,
- Bloqueadores de alimentação seletivos tais como flonicamida, pimetrozina,
- Espinosinas, por exemplo, espinosade e suas misturas.

Reguladores do Crescimento de Plantas

[014] Hormônios vegetais (também conhecidos como fitohormônios) são produtos químicos que regulam crescimento vegetal. Hormônios vegetais são moléculas sinal produzidas na planta e ocorrem em concentrações extremamente baixas. Hormônios regulam processos celulares em células-alvo localmente e quando deslocadas para outros locais, em outros locais da planta. Plantas, ao contrário dos animais, carecem de glândulas que produzem e secretam hormônios. Hormônios vegetais dão forma à planta, afetando o crescimento das sementes, tempo de floração, o sexo das flores, senescência das folhas e frutos. Eles afetam os tecidos que crescem ascendentemente e os tecidos que crescem descendentemente, formação das folhas e crescimento do caule, desenvolvimento e amadurecimento dos frutos, longevidade da planta e também a morte da planta. Hormônios são vitais para crescimento das plantas e se faltassem as plantas seriam

principalmente uma massa de células indiferenciadas. A seguir, são mencionados reguladores adequados do crescimento das plantas:

- Aviglicina,
- Cianamida,
- Giberelinas tal como ácido giberélico,
- Amônios quaternários tais como clormequat, cloreto de mepiquat,
- Geradores de etileno tal como etefona,

Rodenticidas

[015] Rodenticidas são uma categoria de produtos químicos de controle de pragas destinados a matar. Roedores são difíceis de matar com venenos porque seus hábitos de alimentação refletem sua posição de catadores. Eles comem um pedaço de alguma coisa e esperam, e se não ficam doentes, continuam a comer. Um rodenticida eficaz tem de ser insípido e inodoro em concentrações letais, e têm de apresentar um efeito retardado. A seguir, são fornecidos exemplos de rodenticidas adequados:

- Anticoagulantes são definidos como rodenticidas cumulativos crônicos (a morte ocorre após 1 - 2 semanas pós-ingestão da dose letal, raramente mais cedo), de dose única (segunda geração) ou de doses múltiplas (primeira geração). Hemorragia interna fatal é causada por dose letal de anticoagulantes tais como brodifacum, cumate-tralila ou varfarina. Essas substâncias em doses eficazes são antivitaminas K, que bloqueiam as enzimas K_1 -2,3-epóxido-reductase (essa enzima é preferencialmente bloqueada por derivados de 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) e K_1 -quinono-reductase (essa enzima é preferencialmente bloqueada por derivados de indandiona), privando o organismo de sua fonte de vitamina ativa K_1 . Isso leva a um rompimento do ciclo da vitamina K, resultando em uma incapacidade de produção de fatores essenciais de coagulação do sangue (princi-

palmente fatores de coagulação II (protrombina), VII (proconvertina), IX (fator de Natal) e X (fator de Stuart)). Além desse rompimento metabólico específico, doses tóxicas de anticoagulantes 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina e indandiona causam dano a minúsculos vasos sanguíneos (capilares), aumentando sua permeabilidade, causando sangramentos internos difusos (hemorragias). Esses efeitos são graduais; eles se desenvolvem no curso de dias e não são acompanhados de qualquer percepção nociceptiva, tais como dor ou agonia. Na fase final de intoxicação, o roedor exausto sofre colapso sob choque circulatório hipovolêmico ou anemia grave e morre calmamente. Anticoagulantes rodenticidas são agentes de primeira geração (4-hidroxycumarina tipo: varfarina, cumatetralila; indandiona tipo: pindona, difacinona, clorofacinona), geralmente exigindo concentrações mais elevadas (normalmente entre 0,005 e 0,1%), consumo consecutivo durante dias a fim de acumular a dose letal, pouco ativos ou inativos após alimentação única e menos tóxicos do que agentes de segunda geração, que são derivados de 4-hidroxycumarina (difenacum, brodifacum, bromadiolona e flocumafeno) ou 4-hidróxi-1-benzotiazina-2-ona (4-hidróxi-1-tiacumarina, às vezes incorretamente referida como 4-hidróxi-1-tiocumarina; por esse motivo, ver compostos heterocíclicos), a saber difetialona. Agentes de segunda geração são muito mais tóxicos do que agentes de primeira geração; eles são em geral aplicados em concentrações menores em iscas (normalmente na ordem de 0,001 – 0,005%), são letais após ingestão única de isca e eficazes também contra linhagens de roedores que se tornaram resistentes contra anticoagulantes de primeira geração; assim, a segunda geração de anticoagulantes é às vezes referida como "supervarfarinas". Às vezes, rodenticidas de anticoagulantes são potencializados por um antibiótico, mais comumente por sulfaquinoxalina. O objetivo dessa associação (por exemplo, varfarina 0,05% + sulfaquinoxalina 0,02%, ou di-

fenacum 0,005% + sulfaquinoxalina 0,02%, etc.) é que o agente antibiótico/bacteriostático suprime microflora simbiótica intestinal/visceral que representa uma fonte de vitamina K. Assim, as bactérias simbióticas são eliminadas ou seu metabolismo é prejudicado e produção de vitamina K diminui por meio delas, um efeito que logicamente contribui para a ação de anticoagulantes. Agentes antibióticos diferentes de sulfaquinoxalina podem ser usados, por exemplo, cotrimoxazol, tetraciclina, neomicina ou metronidazol. Uma sinergia adicional usada em iscas rodenticidas é aquela de uma associação de um anticoagulante com um composto com atividade de vitamina D, isto é, colecalciferol ou ergocalciferol (ver abaixo). Uma fórmula típica usada é, por exemplo, varfarina 0,025 – 0,05% + colecalciferol 0,01%. Em alguns países há mesmo rodenticidas com três componentes fixos, isto é, anticoagulante + antibiótico + vitamina D, por exemplo, difenacum 0,005% + sulfaquinoxalina 0,02% + colecalciferol 0,01%. Associações de um anticoagulante de segunda geração com um antibiótico e/ou vitamina D são consideradas ser eficazes mesmo contra as linhagens de roedores mais resistentes, embora alguns anticoagulantes de segunda geração (a saber, brodifacum e difetialona), em concentrações nas iscas de 0,0025 – 0,005%, sejam tão tóxicos que não existe nenhuma linhagem conhecida de roedores resistentes, e mesmo roedores resistentes contra quaisquer outros derivados são exterminados de forma confiável mediante aplicação desses anticoagulantes mais tóxicos.

[016] Vitamina K₁ tem sido sugerida e usada de maneira bem-sucedida como um antídoto para animais de estimação ou humanos, que foram acidental ou intencionalmente (ataques com veneno a animais de estimação, tentativas de suicídio) expostos a venenos anticoagulantes. Além disso, uma vez que alguns desses venenos atuam inibindo funções hepáticas e, em estágios avançados de envenenamento, vários fatores de coagulação sanguínea, bem como todo o volume

de sangue circulante, carecem, uma transfusão de sangue (opcionalmente com os fatores de coagulação presentes) pode salvar a vida de uma pessoa que inadvertidamente ingeriu o veneno, o que é uma vantagem sobre alguns venenos mais antigos.

- Fosfetos metálicos têm sido usados como um meio de eliminar roedores e são considerados rodenticidas que atuam rapidamente sob dose única (morte ocorre comumente dentro de 1-3 dias após única ingestão de isca). Uma isca que consiste de alimento e um fosfeto (normalmente fosfeto de zinco) é deixada onde os roedores podem comê-la. O ácido no sistema digestivo do roedor reage com o fosfeto para gerar o gás tóxico de fosfina. Esse método de controle de pragas apresenta uso possível em lugares onde roedores são resistentes a alguns dos anticoagulantes, particularmente para controle de camundongos de casa e do campo; iscas de fosfeto de zinco são também mais baratas do que a maioria dos anticoagulantes de segunda geração, de modo que às vezes, em casos de grande infestação por roedores, sua população é inicialmente reduzida por quantidades copiosas de fosfeto de zinco aplicado, e o resto da população que sobreviveu ao veneno de atuação rápida inicial é então erradicado por alimentação prolongada sob isca de anticoagulante. Contrariamente, os roedores individuais que sobreviveram a envenenamento por isca de anticoagulante (população restante) podem ser erradicados pré-atraindo-os com iscas não-tóxicas por uma ou duas semanas (isso é importante para superar retraimento a iscas e obter roedores utilizados para alimentação em áreas específicas ao oferecer alimento específico, especialmente quando se erradicam ratos) e subsequentemente aplicando isca envenenada da mesma espécie usada para efeito de pré-atração até todo o consumo da isca cessar (normalmente dentro de 2-4 dias). Esses métodos de alternar rodenticidas com diferentes modos de ação proporcionam uma erradicação fatual ou uma erradica-

ção de quase 100% da população de roedores na área se a aceitação/palatabilidade da isca é boa (isto é, roedores prontamente se alimentam dela).

- Fosfetos são venenos de atuação bastante rápida para ratos, resultando no fato de que os ratos estão morrendo normalmente em áreas abertas em vez de nas construções afetadas. Exemplos típicos são fosfeto de alumínio (fumigante apenas), fosfeto de cálcio (fumigante apenas), fosfeto de magnésio (fumigante apenas) e fosfeto de zinco (em iscas). Fosfeto de zinco é normalmente adicionado a iscas de roedores em quantidades de cerca de 0,75-2%. As iscas apresentam um forte odor pungente semelhante a alho característico de fosfina liberada por hidrólise. O odor atrai (ou, pelo menos, não repele) roedores, mas tem um efeito repulsivo sobre outros mamíferos; aves, contudo (notavelmente perus selvagens), não são sensíveis ao cheiro e alimento na isca, tornando-se assim dano colateral.

- Hipercalcemia. Calciferóis (vitaminas D), colecalciferol (vitamina D₃) e ergocalciferol (vitamina D₂) são usados como rodenticidas, que são tóxicos para roedores pela mesma razão que são benéficos a mamíferos: afetam a homeóstase de cálcio e fosfato no corpo. Vitaminas D são essenciais em quantidades mínimas (poucas UIs por quilograma de peso corporal diariamente, o que é apenas uma fração de um miligrama), e como a maior parte das vitaminas solúveis em gordura, são tóxicas em maiores doses na medida em que resultam prontamente na chamada hipervitaminose, que é, simplesmente dito, envenenamento pela vitamina. Se o envenenamento é grave o suficiente (isto é, se a dose do tóxico é suficientemente alta), ele eventualmente leva a morte. Em roedores que consomem a isca rodenticida, o envenenamento causa hipercalcemia ao elevar o nível de cálcio, sobretudo ao elevar a absorção de cálcio proveniente do alimento, mobilizando em forma ionizada cálcio fixado na matriz óssea (principalmen-

te cátion de monidrogenocarbonato de cálcio, parcialmente ligado a proteínas plasmáticas, $[\text{CaHCO}_3]^+$), que circula dissolvido no plasma sanguíneo e após ingestão de uma dose letal os níveis de cálcio livre elevam-se suficientemente de modo que vasos sanguíneos, rins, a parede do estômago e pulmões são mineralizados/calcificados (formação de calcificados, cristais de sais/complexos de cálcio nos tecidos, desse modo danificando-os), levando posteriormente a problemas cardíacos (o miocárdio é sensível a variações de níveis de cálcio livre que afetam tanto a contratilidade do miocárdio quanto a propagação de excitação entre átrios e ventrículos), sangramento (devido a lesão capilar) e possivelmente insuficiência renal. As doses são consideradas ser dose única ou cumulativa (dependendo da concentração usada; a concentração comum de isca de 0,075% é letal para a maioria dos roedores após uma única ingestão de porções maiores da isca) e subcrônica (a morte ocorre normalmente dentro de dias a uma semana após ingestão da isca). Concentrações aplicadas são 0,075% de colecalciferol e 0,1% de ergocalciferol quando usados isoladamente. Há uma importante característica da toxicologia dos calciferóis que é aquela em que eles são sinérgicos com tóxicos anticoagulantes. Isso significa que misturas de anticoagulantes e calciferóis na mesma isca são mais tóxicas do que a soma de toxicidades do anticoagulante e do calciferol na isca, de modo que um efeito hipercalcêmico massivo pode ser obtido por meio de um teor de calciferol substancialmente menor na isca e vice-versa. Efeitos anticoagulantes/hemorragicos mais pronunciados são observados se calciferol está presente. Essa sinergia é principalmente usada em iscas com baixo teor de calciferol porque concentrações eficazes de calciferóis são mais caras do que concentrações eficazes da maioria dos anticoagulantes. A primeira aplicação historicamente verdadeira de um calciferol em isca rodenticida foi, de fato, o produto *Sorex Sorexa*® D (com uma fórmula diferente do *Sorexa*® D

de hoje) de volta no início da década de 1970, contendo varfarina 0,025% + ergocalciferol 0,1%. Hoje, *Sorex*® CD contém uma combinação de 0,0025% de difenacum + 0,075% de colecalciferol. Numerosos outros produtos de marca registrada contendo calciferóis, 0,075 – 0,1% (por exemplo, *Quintox*®, contendo 0,075% de colecalciferol), isoladamente, ou uma combinação de calciferol 0,01 – 0,075% com um anticoagulante, são comercializados.

Acaricidas, moluscicidas e nematicidas

[017] Acaricidas são pesticidas que matam ácaros. Antibióticos acaricidas, carbamatos acaricidas, formamidinas acaricidas, reguladores do crescimento de ácaros, organoclorados, permetrina e de organofosforados acaricidas pertencem todos a essa categoria. Moluscicidas são pesticidas usados para controlar moluscos, tais como traças, lesmas e caracóis. Essas substâncias incluem metaldeído, metiocarb e sulfato de alumínio. Um nematicida é um tipo de pesticida químico usado para eliminar nematoides parasitas (um filo de vermes). Um nematicida é obtido de bagaço de sementes de amargoseira, que é o resíduo de sementes de amargoseira após extração do óleo. A amargoseira é conhecida por diversos nomes no mundo, mas foi primeiramente cultivada na Índia desde tempos remotos.

Antimicrobianos

[018] Nos exemplos seguintes, são proporcionados antimicrobianos adequados para composições agroquímicas de acordo com a presente invenção. Desifetantes bactericidas principalmente usados são aqueles que se aplicam:

- cloro ativo (isto é, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato e tricloroisocianurato, cloro úmido, dióxido de cloro, etc.),
- oxigênio ativo (peróxidos tais como ácido peracético, persulfato de potássio, perborato de sódio, percarbonato de sódio e peridrato de ureia),

- iodo (iodopovidona (povidona-iodo, Betadina), solução de Lugol', tintura de iodo, surfatantes iodados não-iônicos),
- álcoois concentrados (principalmente etanol, 1-propanol, também chamado n-propanol, e 2-propanol, chamado iso-propanol, e misturas destes; adicionalmente, são usados 2-fenoxietanol e 1- e 2-fenoxipropanóis),
- substâncias fenólicas (tais como fenol (também chamado "ácido carbólico"), cresóis (chamados "Lisol" em combinação com sabões de potássio líquidos), fenóis halogenados (clorados, bromados), tais como hexaclorofeno, triclosano, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, Dibromol e sais destes),
- surfatantes catiônicos tais como alguns cátions de amônio quaternário (tais como cloreto de benzalcônio, brometo ou cloreto de cetil trimetilamônio, cloreto de didecildimetilamônio, cloreto de cetil-piridínio, cloreto de benzetônio) e outros compostos não-quarternários tais como clorexidina, glicoprotamina, dicloridreto de octenidina, etc.),
- oxidantes fortes tais como ozônio e soluções de permanganato;
- metais pesados e seus sais tais como prata coloidal, nitrato de prata, cloreto de mercúrio, sais de fenilmercúrio, sulfato de cobre, óxido-cloreto de cobre, etc.. Metais pesados e seus sais são a maior parte tóxicos e bactericidas perigosos em relação ao meio ambiente, e, portanto, seu uso é intensamente suprimido ou proibido; adicionalmente, também,
- ácidos fortes apropriadamente concentrados (ácidos fosfóricos, nítricos, sulfúricos, amidossulfúricos, toluenossulfônicos) e
- álcalis (hidróxidos de sódio, potássio, cálcio) entre pH < 1 ou > 13, particularmente abaixo de temperaturas elevadas (acima de 60°C), matam bactérias.

[019] Como antissépticos (isto é, agentes germicidas que podem ser usados no corpo, pele, mucosas, lesões e assim por diante humanos ou animais), alguns dos desinfetantes acima mencionados podem ser usados sob condições apropriadas (principalmente concentração, pH, temperatura e toxicidade para com o homem/animal). Entre eles, são importantes:

- algumas preparações de cloro apropriadamente diluídas (por exemplo, solução de Daquin, solução de hipocloreto de sódio ou potássio a 0,5%, pH ajustado em pH 7 - 8, ou solução de benzenossulfocloramida sódica a 0,5 - 1% (cloramina B)), algumas
- preparações de iodo tal como iodopovidona em vários produtos galênicos (pomadas, soluções, curativos), antigamente também solução de Lugol,
- peróxidos como soluções de peridrato de ureia e soluções de ácido peracético a 0,1 – 0,25% tamponadas com pH,
- álcoois com ou sem aditivos antissépticos, usados principalmente em antissépticos para a pele,
- ácidos orgânicos fracos tais como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido e ácido salicílico,
- alguns compostos fenólicos tais como hexaclorofeno, triclosano e Dibromol, e
- compostos com cátions ativos tais como soluções de benzalcônio a 0,05 – 0,5%, de clorexidina a 0,5 - 4% e de octenidina a 0,1 - 2%.

[020] Antibióticos bactericidas matam bactérias; antibióticos bacteriostáticos apenas retardam seu crescimento ou reprodução. Penicilina é um bactericida, como o são as cefalosporinas. Antibióticos aminoglicosídicos podem atuar tanto de maneira bactericida (rompendo o precursor da parede celular que leva a lise) como de maneira bacteriostática (ligando-se à subunidade ribossômica 30s e reduzindo

a fidelidade de tradução que conduz a síntese imprecisa de proteína). Outros antibióticos bactericidas de acordo com a presente invenção incluem as fluorquinolonas, nitrofuranos, vancomicina, monobactamas, cotrimoxazol e metronidazol. Ingredientes ativos preferidos são aqueles com modo de ação sistêmica ou parcialmente sistêmica tal como, por exemplo, azoxistrobina.

[021] Totalmente preferidos são biocidas selecionados do grupo que consiste de glifosato e seus sais, glifosinato e seus sais.

Componentes oleosos

[022] Em vários casos é vantajoso adicionar componentes oleosos (component c opcional) às composições biocidas a fim de sustentar o poder de emulsificação dos produtos. Produtos adequados compreendem álcoois de Guerbet baseados em álcoois graxos que apresentam 6 a 18, preferencialmente 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos graxos lineares C_6 - C_{22} ácidos graxos lineares com C_6 - C_{22} álcoois graxos lineares ou ramificados ou ésteres C_6 - C_{13} ácidos carboxílicos ramificados com C_6 - C_{22} álcoois graxos lineares ou ramificados, tais como, por exemplo, miristato de miristila, palmitato de miristila, estearato de miristila, isoestearato de miristila, oleato de miristila, beenato de miristila, erucato de miristila, miristato de cetila, palmitato de cetila, estearato de cetila, isoestearato de cetila, oleato de cetila, beenato de cetila, erucato de cetila, miristato de estearila, palmitato de estearila, estearato de estearila, isoestearato de estearila, oleato de estearila, beenato de estearila, erucato de estearila, miristato de isoestearila, palmitato de isoestearila, estearato de isoestearila, isoestearato de isoestearila, oleato de isoestearila, beenato de isoestearila, oleato de isoestearila, miristato de oleíla, palmitato de oleíla, estearato de oleíla, isoestearato de oleíla, oleato de oleíla, beenato de oleíla, erucato de oleíla, miristato de beenila, palmitato de beenila, estearato de beenila, isoestearato de beenila, oleato de beenila, behenato de beenila,

erucato de beenila, miristato de erucila, palmitato de erucila, estearato de erucila, isoestearato de erucila, oleato de erucila, beenato de erucila e erucato de erucila. Também adequados são ésteres de C₆-C₂₂ ácidos graxos lineares com álcoois ramificados, em particular 2-etilexanol, ésteres de C₁₈-C₃₈ ácidos alquilidroxicarboxílicos com C₆-C₂₂ álcoois graxos lineares ou ramificados, em particular Malato Dioctila, ésteres de ácidos graxos lineares e/ou ramificados com álcoois poliídricos (tais como, por exemplo, propilenoglicol, dimerdiol ou trimertriol) e/ou álcoois de Guerbet, triglicerídeos baseados em C₆-C₁₀ ácidos graxos, misturas de mono/di/triglicerídeos líquidos baseadas em C₆-C₁₈ ácidos graxos, ésteres de C₆-C₂₂ álcoois graxos e/ou álcoois de Guerbet com ácidos carboxílicos aromáticos, em particular ácido benzoico, ésteres de C₂-C₁₂ ácidos dicarboxílicos com álcoois lineares ou ramificados que apresentam 1 a 22 átomos de carbono (*Cetiol*® B) ou polióis que apresentam 2 a 10 átomos de carbono e 2 a 6 grupos hidroxila, óleos vegetais, álcoois primários ramificados, cicloexanos substituídos, carbonatos de C₆-C₂₂ álcoois graxos lineares e ramificados, tais como, por exemplo, Carbonato de Dicaprilila (*Cetiol*® CC), carbonatos de Guerbet, baseados em álcoois graxos que apresentam 6 a 18, preferencialmente 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico com C₆-C₂₂ álcoois lineares e/ou ramificados (por exemplo, *Cetiol*® AB), éteres dialquílicos simétricos ou assimétricos, lineares ou ramificados, que apresentam 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquila, tais como, por exemplo, éter dicaprilílico (*Cetiol*® OE), produtos de ésteres de ácidos graxos epoxidados com abertura do anel com polióis, óleos de silicone (ciclometiconas, graus de silicone meticona, etc.), hidrocarbonetos alifáticos ou naftênicos, tais como, por exemplo, esqualano, esqualeno ou dialquilocicloexanos, e/ou óleos minerais. Os componentes oleosos/cossolventes preferidos mostram uma estrutura de ésteres preferencialmente adipatos (*Cetiol*® B, *Agnique DiME 6*),

ésteres metílicos de óleos vegetais (*Agnique*[®] ME 18RD-F, *Agnique*[®] ME 12C-F), ésteres alquílicos (*Agnique*[®] Ae 3-2EH), todos os produtos disponíveis no mercado a partir de *Cognis GmbH*.

Emulsificantes

[023] Em vários casos é vantajoso adicionar emulsificantes (componente d opcional) às composições biocidas a fim de sustentar a estabilidade dos produtos. Um primeiro grupo preferido de emulsificantes abrange surfatantes não-iônicos tais como, por exemplo:

- produtos da adição de 2 a 30 moles de óxido de etileno e/ou 0 a 5 moles de óxido de propileno a C₈₋₂₂ álcoois graxos lineares, a C₁₂₋₂₂ ácidos graxos e a alquil fenóis contendo 8 a 15 átomos de carbono no grupo alquila;
- monoésteres e diésteres de C_{12/18} ácidos graxos de produtos da adição de 1 a 30 moles de óxido de etileno a glicerol;
- mono e diésteres de glicerol e mono e diésteres de sorbitano de ácidos graxos saturados e insaturados contendo 6 a 22 átomos de carbono e óxido de etileno e produtos da adição destes;
- produtos da adição de 15 a 60 moles de óxido de etileno a óleo de rícino e/ou óleo de rícino hidrogenado;
- ésteres de poliol e, em particular, ésteres de poliglicerol tais como, por exemplo, poliricinoleato de poliglicerol, poli-12-hidroxi-stearato de poliglicerol ou dimerato isostearato de poliglicerol. Misturas of compostos de várias dessas classes são também adequadas;
- produtos da adição de 2 a 15 moles de óxido de etileno a óleo de rícino e/ou óleo de rícino hidrogenado;
- ésteres parciais baseados em C_{6/22} ácidos graxos lineares, ramificados, insaturados ou saturados, ácido ricinoleico e ácido 12-hidroxiesteárico e glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, álcoois de açúcares (por exemplo, sorbitol), alquil glicosídeos (por exemplo, metil glicosídeo, butil glicosídeo, lauril glicosídeo) e poliglico-

sídeos (por exemplo, celulose);

- produtos de alcoxilação de ésteres de sacarose,
- mono, di e triálquil fosfatos e mono, di e/ou triPEG-alquil

fosfatos e sais destes;

- álcoois de cera de lã;
- copolímeros polissiloxano/polialquila e derivados correspondentes;

○ ésteres mistos de pentaeritritol, ácidos graxos, ácido cítrico e álcool graxo e/ou ésteres mistos de C_{6-22} ácidos graxos, metilglicose e polióis, preferencialmente glicerol ou poliglicerol,

- polialquilenos glicóis e
- carbonato de glicerol.

[024] Os produtos da adição de óxido de etileno e/ou óxido de propileno a álcoois graxos, ácidos graxos, alquilfenóis, mono e diésteres de glicerol e mono e diésteres de ácidos graxos sorbitano ou a óleo de rícino são produtos conhecidos comercialmente disponíveis. Eles são misturas homólogas cujo grau médio de alcoxilação corresponde à razão entre as quantidades de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e substrato com que a reação de adição é realizada. Monoésteres e diésteres de $C_{12/18}$ ácidos graxos de produtos da adição de óxido de etileno a glicerol são conhecidos como intensificadores das camadas de lipídeos em formulações cosméticas. Os emulsificantes preferidos são descritos mais detalhadamente como segue:

Glicerídeos parciais

[025] Exemplos típicos de glicerídeos parciais adequados são monoglicerídeo de ácido hidroxiesteárico, diglicerídeo de ácido hidroxiesteárico, monoglicerídeo de ácido isoesteárico, diglicerídeo de ácido isoesteárico, monoglicerídeo de ácido oleico, diglicerídeo de ácido oleico, monoglicerídeo de ácido ricinoleico, diglicerídeo de ácido ricinoleico, monoglicerídeo de ácido linoleico, diglicerídeo de ácido lino-

leico, monoglicerídeo de ácido linolênico, diglicerídeo de ácido linolênico, monoglicerídeo de ácido erúcico, diglicerídeo de ácido erúcico, monoglicerídeo de ácido tartárico, diglicerídeo de ácido tartárico, monoglicerídeo de ácido cítrico, diglicerídeo de ácido cítrico, monoglicerídeo de ácido málico, diglicerídeo de ácido málico e misturas técnicas destes que podem ainda conter pequenas quantidades de triglicerídeo do processo de production. Produtos da adição de 1 a 30, e preferencialmente de 5 a 10, moles de óxido de etileno aos glicerídeos parciais mencionados são também adequados.

Ésteres de sorbitano

[026] Ésteres de sorbitano adequados são monoisoestearato de sorbitano, sesquiisoestearato de sorbitano, diisoestearato de sorbitano, triisoestearato de sorbitano, monooleato de sorbitano, sesquioleato de sorbitano, dioleato de sorbitano, trioleato de sorbitano, monoerucato de sorbitano, sesquierucato de sorbitano, dierucato de sorbitano, trierucato de sorbitano, monorricinoleato de sorbitano, sesquirricinoleato de sorbitano, dirricinoleato de sorbitano, trirricinoleato de sorbitano, monidroxiestearato de sorbitano, sesquidroxiestearato de sorbitano, diidroxiestearato de sorbitano, triidroxiestearato de sorbitano, monotartrato de sorbitano, sesquitartrato de sorbitano, ditartrato de sorbitano, tritartrato de sorbitano, monocitrato de sorbitano, sesquicitrato de sorbitano, dicitrato de sorbitano, tricitrato de sorbitano, monomaleato de sorbitano, sesquimaleato de sorbitano, dimaleato de sorbitano, trimaleato de sorbitano e misturas técnicas destes. Produtos da adição de 1 a 30, e preferencialmente de 5 a 10, moles de óxido de etileno aos ésteres de sorbitano mencionados são também adequados.

Ésteres de poliglicerol

[027] Exemplos típicos de ésteres de poliglicerol adequados são Poligliceril-2-Dipoliidroxiestearato (*Dehymuls*® PGPH), Poliglicerino-3-Diisoestearato (*Lameform*® TGI), Poligliceril-4-Isoestearato (*Isolan*® GI

34), Poligliceril-3-Oleato, Poligliceril-3-Diisostearato de Diisosteatoila (*Isolan*® PDI), Diestearato de Poligliceril-3-Metilglicose (*Tego Care*® 450), Poligliceril-3-Cera de Abelha (*Cera Bellina*®), Poligliceril-4-Caprato (*Polyglycerol Caprate* T2010/90), Poligliceril-3-Éter Cetílico (*Chimexane*® NL), Poligliceril-3-Diestearato (*Cremophor*® GS 32) e Polirricinoleato de Poliglicerila (*Admul*® WOL 1403), Dimerato Isoestearato de Poliglicerila e misturas destes. Exemplos de outros poliolésteres adequados são os mono, di e triésteres de trimetilol propano ou pentaeritritol com ácido láurico, ácido graxo de coco, ácido graxo de sebo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido beênico e assim por diante, opcionalmente reagido com 1 a 30 moles de óxido de etileno.

Alqu(en)il oligoglicosídeos

[028] Os alquil ou alquenil oligoglicosídeos que representam também emulsificantes preferidos poderão ser derivados de aldoses ou cetoses contendo 5 ou 6 átomos de carbono, preferencialmente glicose. Consequentemente, os alquil e/ou alquenil oligoglicosídeos preferidos são alquil ou alquenil oligoglicosídeos. Esses materiais são também conhecidos genericamente como “alquil poliglicosídeos” (APG). O(s) alqu(en)il oligoglicosídeos de acordo com a invenção correspondem à fórmula (II):



em que R^5 é um radical alquila ou alquenila que apresenta de 6 a 22 átomos de carbono, G é uma unidade de açúcar que apresenta 5 ou 6 átomos de carbono e p é um número de 1 a 10. O índice p na fórmula geral (II) indica o grau de oligomerização (grau de DP), isto é, a distribuição de mono e oligoglicosídeos, e é um número de 1 a 10. Considerando que p em um dado composto deve sempre ser um número inteiro e, acima de tudo, pode assumir um valor de 1 a 6, o valor p para um certo alquil oligoglicosídeo é uma quantidade calculada analiti-

camente determinada que é principalmente um número quebrado. Alqu(en)il oligoglicosídeos que apresentam um grau médio de oligomerização p de 1,1 a 3,0 são preferencialmente usados. Alqu(en)il oligoglicosídeos que apresentam um grau de oligomerização abaixo de 1,7 e, mais particularmente, entre 1,2 e 1,4, são preferidos do ponto de vista de aplicação. O radical alquila ou alquenila R^5 pode ser derivado de álcoois primários que contêm 4 a 22 e preferencialmente 8 a 16 átomos de carbono. Exemplos típicos são butanol, álcool caproico, álcool caprílico, álcool cáprico, álcool undecílico, álcool laurílico, álcool miristílico, álcool cetílico, álcool palmitoleílico, álcool estearílico, álcool isoestearílico, álcool oleílico, álcool elaidílico, álcool petroselinílico, álcool araquílico, álcool gadoleílico, álcool beenílico, álcool erucílico e misturas técnicas destes tais como são formadas, por exemplo, na hidrogenação de ésteres metílicos de ácidos graxos técnicos ou na hidrogenação de aldeídos a partir da oxossíntese de Roelen. Alquil oligoglicosídeos baseados em C_8 - C_{16} álcool de óleo de coco hidrogenado que apresentam um DP de 1 a 3 são preferidos. Também adequados são produtos da alcoxilação de alquil oligoglicosídeos, por exemplo, aductos de 1 a 10 moles de óxido de etileno e/ou 1 a 5 moles de óxido de propileno a C_8 - C_{10} ou C_{12} - C_{18} alquil oligoglicosídeo que apresentam um DP entre 1,2 e 1,4.

Emulsificantes diversos

[029] Emulsificantes aniônicos típicos são C_{12-22} ácidos graxos alifáticos tais como ácido palmítico, ácido esteárico ou ácido beênico, por exemplo, e C_{12-22} ácidos dicarboxílicos tais como ácido azelaico ou ácido sebácico, por exemplo. Outros emulsificantes adequados são surfatantes zwitteriônicos. Surfatantes zwitteriônicos são compostos de superfície ativa que contêm pelo menos um grupo amônio quaternário e pelo menos um grupo carboxilato e um grupo sulfonato na molécula. Surfatantes zwitteriônicos particularmente adequados são as chama-

das betaínas tais como os glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoalquil dimetilammônio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, glicinato de cocoacilaminopropil dimetilamônio e 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxietil imidazolininas contendo 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquil ou acil e glicinato de cocoacilaminoetil hidroxietil carboximetila. O derivado amida de ácido graxo conhecido sob o nome CTFA de Cocamidopropil Betaína é particularmente preferido. Surfatantes anfotéricos são também emulsificantes adequados. Surfatantes anfotéricos são compostos de superfície ativa que, além de um grupo $C_{8/18}$ alquila ou acila, contêm pelo menos um grupo amino livre e pelo menos um grupo $-CO-OH-$ ou $-SO_3H-$ na molécula e que são capazes de formar sais inter-nos. Exemplos de surfatantes anfotéricos adequados são N-alquil glicinas, ácidos N-alquil propiônicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiônicos, N-hidroxietil-N-alquilamidopropil glicinas, N-alquil taurinas, N-alquil sarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiônicos e ácidos alquilaminoacéticos contendo cerca de 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila. Surfatantes anfotéricos particularmente preferidos são N-cocoalquilaminopropionato, cocoacilaminoetil aminopropionato e $C_{12/18}$ acil sarcosina.

Composições biocidas

[030] Dependendo da natureza do biocida, os produtos podem apresentar as seguintes composições:

(a) cerca de 0,1% em peso a cerca de 99% em peso, preferencialmente cerca de 15% em peso a cerca de 70% em peso, e mais preferencialmente cerca de 20% em peso a cerca de 45% em peso, de amidas derivadas de ácidos cetocarboxílicos,

(b) cerca de 1% em peso a cerca de 99,1% em peso, preferencialmente cerca de 5% em peso a cerca de 75% em peso, e mais preferencialmente cerca de 15% em peso a cerca de 40% em peso, de

biocidas,

(c) 0 a cerca de 50, preferencialmente cerca de 5 a cerca de 30 e mais preferencialmente cerca de 10 a cerca de 25% em peso, de componentes oleosos/co-solventes, e

(d) 0% em peso a cerca de 15% em peso, e preferencialmente 5 a 10% em peso, de emulsificantes

sob a condição de que os números somem 100% em peso.

As composições são concentrados de pesticidas para serem diluídos com água a fim de fornecer formulações aquosas para usuários finais, compreendendo cerca de 0,5 a cerca de 5, preferencialmente cerca de 0,5 a cerca de 1%, da matéria ativa representada pelo concentrado.

Aplicação industrial

[031] Uma modalidade final da presente invenção se refere ao uso de amidas baseadas em ácidos cetocarboxílicos, em particular dialquilamidas e mais preferencialmente a dimetilamida baseada em ácido 4-oxopentanoico (ácido levulínico) como solventes ou dispersantes para biocidas.

Exemplos

Exemplos 1 a 5

[032] Diversos concentrados emulsificáveis foram projetados e preparados misturando biocidas, dimetilamidas, co-solventes e emulsificantes. Os concentrados foram subsequentemente diluídos a 5% em água. Características de emulsões a 5% em peso sob diferentes durezas de água e armazenadas a 20°C por 24 h foram avaliadas. A estabilidade das emulsões foi determinada como função do tempo. Na medida em que formação de camadas é alvo de preocupação, (++) significa "sem formação de camadas" e (+) "cerca de 1 ml de formação de camadas". Em relação a opacidade, (++) significa uma emulsão branca opaca e (+) uma emulsão ligeiramente opalescente. Os resultados

são compilados na Tabela 1. As quantidades refletem a composição dos concentrados.

Tabela 1

Estabilidade de composições biocidas

Composição [% em peso]	1	2	3	4	5
Tebuconazol	25	25	-	-	-
Oxifluorfenol	-		-	20	23
Ácido levulínico dimetilamida	35	35	32	45	45
Adipato de dibutila	-			25	22
Lactato de 2-etilexila	35	35	33	-	
Éster de sacarose +10EO	10	-	-	10	
<i>Agnique</i> ® MBL 510	-	10	-	-	8
<i>Agnique</i> ® MBL 520	-	-	-	-	2
<i>Agnique</i> ® CSO 30	-	-	7	-	-
<i>Comperlan</i> ® KD	-	-	3	-	-

Tabela 1

Estabilidade de composições biocidas (cont.)

Composição [% em peso]	1	2	3	4	5
<i>Aparência</i>	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
<i>Propriedades da emulsão</i>					
- espontaneamente	++	++	+	++	++
- formação de camadas após 1 h	++	++	++	++	++
- opacidade após 1 h	++	++	+	+	+
- formação de camadas após 2 h	+	+	++	++	++
- opacidade após 2 h	++	++	+	+	+
- formação de camadas após 24 h	+	+	+	+	+

[033] Os exemplos indicam que excelente comportamento de emulsificação é obtido como resultado de mistura otimizada de solventes e sistemas de emulsificantes.

Exemplo 6, Exemplos Comparativos C1 e C2

[034] Solubilidade de dois fungicidas, um herbicida e dois inseticidas em diferentes dialquil amidas a 25°C, foi testada. Os resultados,

incluindo solubilidade-alvo mínima para cada biocida, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2:

Solubilidade de biocidas [% em peso]

Ex.	Solventes	Tebu- canozol	Epoxi- conazol	Oxifluo- reno	Novalu- ron	Imidaclo- prida
	Solubilidade-alvo mínima	30	12,5	25	15	20
6	Ácido levulínico dimetilamida	41	19	37	26	19
C1	C ₈ -C ₁₀ ácido graxo dimetilamida	38	9	31	32	4
C2	Ácido láctico dime- tilamida	35	15	23	22	12

Exemplos 7 e 8

[035] Duas ervas daninhas, *Velvet leaf* (*Abutilon theophrasti* = Código Bayer: ABUTH) e *Hemp sesbania* (*Sesbania exaltata* = Código Bayer: SEBEX) foram tratadas com uma taxa subótima de 270 g i.a./ha sal de glifosato IPA, opcionalmente na presença de amida de ácido N,N-dimetil levulínico como adjuvante (volume de pulverização: 200 l/ha) com três replicações durante um período de 21 dias. As avaliações foram realizadas após 10 dias para SEBEX e 20 dias para ABUTH após tratamento. A eficácia da composição biocida/adjuvante foi determinada contra um controle em que o número de ervas daninhas em uma área similar não-tratada foi fixada em 0%. Os resultados são compilados na Tabela 3:

Tabela 3

Controle de ervas daninhas [% rel.]

Ex.	Dose de ad- juvante [% em peso]	Adjuvante	Dose g de i.a./ ha glifo- sato	Controle de SEBEX	Controle de ABUTH
	0	Nenhum	Nenhum	0	0
C3	0	Nenhum	270	50	82
7	0.25	Amida de levulínico	270	70	95

[036] Os exemplos indicam claramente que a adição da amida de ácido levulínico melhora significativamente a eficácia de glifosato no controle de ervas daninhas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composições biocidas, caracterizadas pelo fato de que compreendem:

(a) dialquilamidas à base de ácido 4-oxopentanóico (ácido levulínico), e

(b) biocidas.

2. Composições biocidas, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que compreendem, como componente (a), dimetilamida de ácido levulínico.

3. Composições biocidas, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo fato de que compreendem biocidas (componente (b)) selecionados do grupo que consiste em fungicidas de triazol, difenil éteres, neonicotinóides, novaluron, glifosato e seus sais, e glifosinato e seus sais.

4. Composições biocidas, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizadas pelo fato de que compreendem, como componente opcional (c), componentes oleosos ou cossolventes.

5. Composições biocidas, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizadas pelo fato de que compreendem, como componente opcional (d), emulsificantes.

6. Composições biocidas, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizadas pelo fato de que compreendem:

(a) de 0,1% em peso a 99% em peso de dialquilamidas à base de ácido 4-oxopentanóico (ácido levulínico),

(b) de 1% em peso a 99,1% em peso de biocidas selecionados do grupo que consiste em fungicidas de triazol, difenil éteres, neonicotinóides, novaluron, glifosato e seus sais, e glifosinato e seus sais,

(c) de 0% em peso a 50% em peso de componentes oleosos ou cossolventes, e

(d) de 0% em peso a 15% em peso de emulsificantes
sob a condição de que as quantidades somem - opcionalmente com água ou polióis - 100% em peso.

7. Composições biocidas, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizadas pelo fato de que apresentam um teor de biocidas selecionados do grupo que consiste em fungicidas de triazol, difenil éteres, neonicotinóides, novaluron, glifosato e seus sais, e glifosinato e seus sais, de 5% em peso a 50% em peso.

8. Uso de dialquilamidas à base de ácido 4-oxopentanóico (ácido levulínico), como definidas na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é como solventes ou dispersantes para biocidas.