



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

(11) PI 0813374-3 B1

(22) Data do Depósito: 27/06/2008

(45) Data de Concessão: 14/08/2018



* B R P I 0 8 1 3 3 7 4 B 1 *

(54) Título: MÉTODO PARA A MODULAÇÃO DA TAXA DE LIBERAÇÃO DE INGREDIENTES ATIVOS MICROENCAPSULADOS, COMPOSIÇÕES, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES, E, USO DAS COMPOSIÇÕES.

(51) Int.Cl.: A01N 25/28; A01N 25/02; A01N 25/04; A01N 25/30; A01N 33/16; A01N 33/22; A01N 37/20; A01N 37/26; A01N 43/50; A01N 43/54; A01N 43/58; A01N 43/653; A01N 51/00; A01N 53/00; A01N 57/16

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2007 IT MI2007A001289

(73) Titular(es): ENDURA S.P.A.. SIPCAM S.P.A.

(72) Inventor(es): CARLOTTA GOBBI; LUCIO BASSETTI; VALERIO BORZATTA; MARCO BERNARDINI; FRANCESCA BORGIO; LUIGI CAPUZZI

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/12/2009

“MÉTODO PARA A MODULAÇÃO DA TAXA DE LIBERAÇÃO DE
INGREDIENTES ATIVOS MICROENCAPSULADOS, COMPOSIÇÕES,
PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES, E, USO DAS
COMPOSIÇÕES”

5 A invenção atual refere-se a um método para a modulação da taxa de liberação de ingredientes ativos microencapsulados (a.i.) e às composições dos mesmos.

 Mais especificamente, a invenção atual refere-se a um método para a liberação de ingredientes ativos agro-farmacêuticos.

10 Os sistemas de princípio ativo com liberação controlada são largamente utilizados em várias aplicações, especialmente, na agricultura. Neste campo, é especialmente requerido reduzir-se a quantidade de substância ativa utilizada no caso específico de princípios ativos voláteis, i.e., do produto liberado para o ar. Estes sistemas de liberação controlada também permitem
15 um perfil eco- toxicológico melhorado e uma lixiviação reduzida dos princípios ativos no leito de água. O último é um fenômeno típico das formulações líquidas, por exemplo, emulsões e suspensões concentradas.

 Com relação a este assunto, as formulações constituídas de microcápsulas e microesferas são cada vez mais largamente utilizadas.

20 Numerosas técnicas de encapsulamento e composições micro-encapsuladas tem sido desenvolvidas para aplicações em campos diferentes, como por exemplo, na indústria farmacêutica, em artes gráficas, etc.

 Na agricultura, as composições microencapsuladas são principalmente formadas de microcápsulas de poli-uréias obtidas por
25 polimerização interfacial de um isocianato aromático adequado em associação com as diaminas adequadas. As diaminas também podem ser produzidas in situ através de hidrólise parcial do isocianato. Ver, por exemplo, as USP 4.280.833 e USP 4.643.764. Nestas composições, a liberação do ingrediente ativo da cápsula acontece pela difusão do ingrediente ativo (a.i.) através das

cascas da cápsula ou através da ruptura da cápsula. Para modificar a liberação do ingrediente ativo (a.i.) é necessário modificar-se a espessura da casca e/ou a porosidade e/ou os tamanhos da cápsula. Estes métodos mostram as seguintes desvantagens. Cascas finas da cápsula podem quebrar-se, por exemplo, por razões mecânicas, provocando a liberação completa e repentina do ingrediente ativo da cápsula. Cascas finas e/ou muito porosas não garantem um isolamento eficiente do princípio ativo do meio, onde as cápsulas são colocadas em suspensão. Isto leva a uma alta probabilidade de cristalização dos a.i. de forma que podem aparecer numerosos problemas durante o uso e a desvantagem é que é necessário interromper-se a aplicação para limpeza dos equipamentos e dos orifícios de aspersão.

Estas formulações microencapsuladas, portanto, são comparáveis com emulsões estabilizadas contra coalescência e quando aspergidas elas mostram um perfil de liberação tão rápido que é comparável com o de um líquido emulsificável convencional.

Se a espessura da casca é aumentada para reduzir a liberação do a.i. das cápsulas, isto não tem importância e portanto não é vista nenhuma eficácia do ativo.

Uma variação do tamanho da microcápsula para modificar a liberação do ingrediente ativo da cápsula tem as mesmas desvantagens indicadas acima para a variação da espessura. Os referidos métodos não permitem alterar o perfil de liberação tão logo a cápsula é formada. Assim sendo, a modulação da liberação do princípio ativo é impossível.

Outro método conhecido para o controle da taxa de liberação de ingredientes ativos, por exemplo, os inseticidas e fungicidas encapsulados, consiste na incorporação de um fluido adequado dentro da microcápsula. Um exemplo é o método conhecido como Mobisolv e descrito em "Modification of release rate of encapsulated A.I. through fluid selection", por R.A. Verbelen and S. Lemoine em "Pesticide Formulations and application

system", vol 19, página 65. Neste caso também a liberação não pode ser modulada tão logo a microcápsula é formada. De fato, tão logo a espessura, a porosidade e a composição da microcápsula sejam fixados, não é mais possível modular-se a taxa de liberação do ingrediente ativo para alterar o perfil de liberação do mesmo.

Outro método para controlar a liberação de ingredientes ativos no campo agroquímico, é o uso de polímeros de casca de cápsula cuja permeabilidade pode ser variada através da temperatura de utilização da microcápsula, conforme descrito, por exemplo, na USP 5.120.349. Este método mostra várias desvantagens, porque o número de polímeros tendo a referida característica é bastante limitado e o mecanismo de liberação depende de parâmetros dificilmente controláveis. Como a liberação do ativo depende da temperatura de uso e da permeabilidade do polímero, o controle da liberação resulta em uma operação complexa e difícil de ser executada industrialmente.

Outro método conhecido na técnica anterior é descrito na USP 6.544.540, onde o controle da liberação do ingrediente ativo a partir da cápsula acontece utilizando-se, como material de formação da cápsula, um polímero suscetível à ruptura em ambiente alcalino como aquele do trato digestivo de alguns artrópodes. Este método, no entanto, é limitado somente a inseticidas efetivos, através de ingestão. Nos outros casos, o método não é utilizável.

Geralmente, os procedimentos de microencapsulamento descritos acima são adequados para a produção de liberações muito rápidas ou muito lentas, e no entanto eles não são modificáveis. Tão logo a espessura, a largura, a porosidade (ou a permeabilidade) e a composição da microcápsula sejam fixados, não é mais possível modular-se a taxa de liberação do ingrediente ativo para alterar o perfil de eficácia do mesmo, em função da aplicação final.

Este requisito é altamente desejável, especialmente pelos usuários finais, porque existe uma necessidade de modificar-se o perfil de liberação de um princípio ativo microencapsulado, dependendo da aplicação. Por exemplo, um herbicida a ser utilizado na pré- semeadura ou em
5 aplicações de pré-emergências no solo, tipicamente requer uma liberação lenta. Ao contrário, é requerida uma liberação rápida no caso das aplicações em folhas na pós- emergência. No campo de inseticidas é também sentida a necessidade de se dispor de composições microencapsuladas de inseticidas tendo uma liberação que pode ser modulada porque, por exemplo, em
10 aplicações contra insetos do solo, a liberação deve ser lenta, enquanto que para aplicações em folhas, a liberação do mesmo inseticida deve ser rápida.

Na técnica anterior para a obtenção de uma combinação de efeitos (liberação imediata e retardada) é utilizado para efeito imediato um princípio ativo livre (não encapsulado), em suspensão ou em emulsão, e um
15 princípio ativo encapsulado para o efeito retardado. Ver, por exemplo, as USP 5.223.477 e USP 5.049.182, que descrevem formulações em embalagens gêmeas ou misturas de microcápsulas com dispersões, ou emulsões, de ingredientes ativos. Estes sistemas não mostram nenhuma modulação da liberação do ingrediente ativo.

20 Estes sistemas também podem ser utilizados substituindo-se o princípio ativo livre com um modificador de efeito livre, por exemplo, um antídoto, no caso de herbicidas, ou com um agente sinergizante, no caso de inseticidas. Ver, por exemplo, as formulações descritas na WO 2006/111.553 e na WO 2006/111.839. Também neste caso, tão logo é preparada a
25 formulação, não é possível alterar-se a taxa de liberação do princípio ativo das microcápsulas.

Outro método conhecido na técnica anterior para alterar a taxa de liberação de um a.i. microencapsulado apresenta o uso de substâncias ácidas capazes de romperem os polímeros que constituem a cápsula,

conforme relatado na WO 00/05,952. A desvantagem deste método reside na ruptura completa das cápsulas produzindo uma liberação imediata do a.i. Uma outra desvantagem é que não é possível ter-se uma liberação gradual, e portanto, ter-se uma liberação que possa ser modulada.

5 É portanto sentida a necessidade de dispor-se de um método para a modificação da taxa de liberação de ingredientes ativos microencapsulados e da sua eficácia biológica, através do controle da liberação, dependendo do tipo de aplicação.

10 O solicitante, inesperadamente e com surpresa, verificou um método capaz de resolver o problema técnico acima.

Um objetivo da invenção atual é apresentar um método para a modulação da taxa de liberação de ingredientes ativos micro- encapsulados (a.i.) constituído das seguintes etapas:

15 I) preparação de uma suspensão aquosa A) constituída de microcápsulas pelo menos de um ingrediente ativo,

II) preparação de um líquido emulsificável em água, o componente B), constituído de um solvente do ingrediente ativo e pelo menos um tensoativo,

20 III) água, o componente C), para a diluição do ingrediente ativo até a dosagem de aplicação,
e a mistura de A), B) e C).

25 Com o método da invenção, a taxa de liberação de um ingrediente ativo da microcápsula de uma suspensão A) é alterada adicionando-se o componente B). Na realidade, a taxa de liberação do a.i. é modificada através da modificação da proporção (por peso) entre o solvente do componente B) e o componente (a.i.) A). Na realidade, aumentando-se esta proporção, a taxa de liberação do a.i. é aumentada.

Uma realização da invenção é representada pela adição de A) a B), ou vice-versa, e a adição subsequente de água da etapa III). A água da

etapa III) pode ser adicionada no componente A) sozinha e/ou no componente B) sozinho antes da mistura dos três componentes. Com surpresa, e inesperadamente, verificou-se que com o método da invenção atual, a taxa de liberação do ingrediente ativo micro-encapsulado depende do tipo e da quantidade de solvente da etapa II).

Para a modulação da taxa de liberação de a.i. de microcápsulas de composições da invenção, é suficiente alterar-se a proporção entre o solvente do componente B) e o (a.i.) do componente A). Isto pode ser feito adicionando-se mais do componente B) nas composições A)+B)+C).

A mistura de A)+B) pode ser na forma de suspo-emulsão aquosa, que é uma suspensão do ingrediente ativo na forma micronizada em uma emulsão. Em geral, estas misturas mostram uma boa estabilidade.

A mistura de A)+B) também pode estar na forma de suspo-dispersão aquosa, que é uma suspensão do ingrediente ativo na forma micronizada em uma dispersão. Outra realização das misturas A)+B) pode ser uma suspo-microemulsão aquosa, que é uma suspensão do ingrediente ativo na forma micronizada em uma micro-emulsão. A pessoa adestrada neste campo é capaz de preparar facilmente emulsões, dispersões, microemulsões das referidas suspensões, utilizando-se o conhecimento geral comum. Geralmente, para a obtenção destas várias realizações, de preferência, é utilizado mais de um tensoativo.

Na etapa II), o componente B) também pode estar na forma de uma emulsão aquosa.

A proporção entre o solvente no componente B) e o ingrediente ativo (a.i.) do componente A) é escolhida com base na taxa de liberação desejada do (a.i.). Conforme mencionado, quanto maior for esta proporção, maior será a taxa de liberação do a.i., as outras condições permanecendo as mesmas. Estas últimas, por exemplo, são a composição do componente A), a espessura, a porosidade das cápsulas e a concentração dos

a.i..

Assim sendo, é possível obter-se formulações tendo tempos/taxa de liberação dos ingredientes ativos que podem ser controladas, dependendo da quantidade de solvente do componente B).

5 De preferência, a referida proporção (por peso) geralmente se situa entre 0,1/1 e 40/1, de preferência, 0,2/1 e 30/1, mais de preferência, 0,5/1 e 20/1.

A escolha do solvente depende principalmente da natureza do ingrediente ativo e do material polimérico que forma a cápsula. De
10 preferência, o solvente é escolhido entre aqueles que não contêm anéis heterocíclicos com pelo menos um átomo de oxigênio, aqueles mostrando uma atividade agroquímica tendo uma eficácia menor do que 70% nas espécies visadas, especialmente como atividade inseticida e/ou herbicida e/ou acaricida e/ou fungicida, etc.

15 De preferência, os solventes da invenção atual são escolhidos daqueles tendo as seguintes características:

- capacidade de solubilizar o ingrediente ativo na temperatura ambiente (25 ° C) pelo menos em 5%, peso/peso, de preferência, 10%, mais de preferência, pelo menos 20%,

20 - inércia com relação às cascas da cápsula, por exemplo, elas não provocam ruptura ou dilatação da cápsula,

- imiscibilidade substancial com água.

Geralmente, a inércia com relação às cascas da cápsula é estimada de acordo com o seguinte teste: o solvente é deixado em contato
25 com o princípio ativo encapsulado durante 48h na temperatura ambiente (25 ° C): não deve ocorrer ruptura nem dilatação substancial.

Geralmente, o solvente não é muito volátil, por exemplo, a volatilidade é $< 0,10$ de acordo com o ASTM 3539 (acetato de butila = 1); ou a volatilidade é > 100 de acordo com o DIN 53170, o éter etílico sendo = 1.

Como solventes, por exemplo, podem ser mencionados:

- alquilbenzenos C_9 - C_{20} , de preferência, C_{10} - C_{16} , e suas misturas, onde alquila pode ser linear ou ramificado. Por exemplo, podem ser mencionados o Solvesso® 150, Solvesso® 200, Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND, de preferência, nas versões livres de resíduos de naftaleno como o Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND;

- alquil ésteres C_1 - C_4 de ácidos dicarboxílicos C_3 - C_4 , como por exemplo, dimetil glutarato, dimetil succinato, dimetil adipato, dimetil sebaçato, diisopropil miristato ou suas misturas, de preferência, DBE (uma mistura contendo 55 - 65%, peso/peso, de dimetil glutarato, 15 - 25% de dimetil succinato e 10 - 25% de dimetil adipato);

- alquil ésteres C_3 - C_{10} de ácidos carboxílicos C_3 - C_{10} ou hidroxiácidos, como por exemplo, Purasolv® EHL (etilexil lactato);

- metil ésteres de ácidos graxos saturados ou insaturados C_{12} - C_{22} ou suas misturas, de preferência, ácido oleico e ácido linoleico ou suas misturas, por exemplo, biodiesel;

- alquil ésteres C_7 - C_9 de ácido acético, por exemplo, acetato de heptila (Exxate® 700, Exxate® 900).

Estas classes de solventes são especialmente adequadas no caso de cápsulas de poliuréia, poliamida, poliuretana.

O líquido emulsificável, componente B), é uma mistura, de preferência, homogênea, constituída do solvente com pelo menos 50%, peso/peso, de preferência, pelo menos 70%, ainda mais de preferência, com pelo menos 80%, e tensoativos não iônicos para as partes restantes até 100, de preferência, em mistura com tensoativos aniônicos.

Exemplos de tensoativos não iônicos são alquilarilfenóis, de preferência, etoxilados, como por exemplo, tristirilfenóis etoxilados, álcoois graxos etoxilados, óleo de rícino etoxilado, sorbitan oleato etoxilado, onde as unidades etoxiladas podem ser de 1 a 60, de preferência, de 5 a 40.

Como exemplos de tensoativos aniônicos, podem ser mencionados sulfonatos, sulfosuccinatos, etc., especialmente, dodecilbenzeno sulfonatos, por exemplo, Geronol® 60 BE, ou dioctilsulfosuccinato, de preferência, como sais, por exemplo, sais de Ca, Na ou sais de amina.

5 A liberação do ingrediente ativo começa quando a formulação é aplicada. A taxa de liberação do a.i. é determinada pelo método relatado na caracterização.

Taxa de aplicação do a.i. das composições da invenção significa uma quantidade agronomicamente eficaz de a.i. diluída em água.
10 Geralmente, a quantidade de água varia de 50 a 2.000 l/ ha, dependendo do equipamento usado para a aplicação: no caso de inseticidas, de preferência, 600 e 1.200 l/ha; no caso de herbicidas, de preferência, entre 200 e 600 l/ha.

As suspensões A) geralmente contêm microcápsulas em suspensão em água tendo uma concentração de a.i. variando de 1% até 60%,
15 peso/peso, de preferência, de 2,5% a 55%, mais de preferência, de 5% a 45%.

As suspensões A) da etapa I) podem ser preparadas de acordo com técnicas conhecidas que são disponíveis comercialmente. Elas usualmente constituem microcápsulas poliméricas tendo um diâmetro médio de 1 a 30 microns, de preferência, de 2 a 20 microns. As microcápsulas são
20 constituídas de um núcleo pelo menos de um ingrediente ativo e uma casca de material polimérico.

A casca é formada por uma membrana polimérica insolúvel em água, geralmente obténível através de polimerização interfacial in situ. De preferência, os polímeros são aqueles obtidos por policondensação. Podem ser
25 mencionadas poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliuréias, mais de preferência, poliuréias.

O ingrediente ativo, tipicamente é um produto de proteção de cultivo e pode ser escolhido de herbicidas, acaricidas, inseticidas, fungicidas, biocidas, plantas e reguladores de crescimento de insetos, antídotos.

Entre os herbicidas, por exemplo, podem ser citados aqueles que pertencem às classes de dinitroanilinas, cloroacetamidas, carbamatos e difeniléteres. Especialmente, podem ser mencionados:

- entre dinitroanilinas, por exemplo, pendimetalina e trifluralina;
- entre as cloroacetamidas, por exemplo, alaclor, acetoclor, dimetenamida, metolaclor, petoxamida, pretilaclor;
- entre os carbamatos, por exemplo, molinatos, trialatos, EPTC;
- entre difeniléteres, por exemplo, oxifluorfen.

Outros herbicidas utilizáveis são flurocloridona, clomazona, diclobenil. É especialmente preferido o oxifluorfen.

Entre os acaricidas, podem ser mencionados aqueles da classe METI, como por exemplo, fenazaquin e piridaben.

Entre os inseticidas, podem ser mencionados, por exemplo, aqueles que pertencem às classes dos piretróides, neonicotinóides, carbamatos e organofosfatos. Especialmente podem ser citados:

- entre os piretróides, por exemplo, bifentrina, α -cipermetrina, cipermetrina, deltametrina, imiprotrina, λ -cialotrina, praletrina, tetrametrina, de preferência, bifentrina, α -cipermetrina, deltametrina e λ -cialotrina;
- entre os organofosfatos, por exemplo, fosmet, clorpirifos, naled, fenitroton;
- entre os neonicotinóides, por exemplo, imidacloprid;
- entre os carbamatos, por exemplo, carbofosulfan, pirimicarb, aldicarb, tiodicarb, carbofuran e propoxur, de preferência, carbofosulfan.

Entre os fungicidas, podem ser mencionados aqueles da classe imidazol, como por exemplo, imazalil, da classe triazol, como por exemplo, tetraconazol, tebuconazol, propiconazol e aqueles da classe anilinopirimidina, como por exemplo, pirimetanil.

Entre os reguladores de crescimento, pode ser mencionado o piriproxifen.

O ingrediente ativo nas microcápsulas também pode estar em mistura com outro a.i. da mesma ou de classe diferente.

5 Outros componentes do núcleo das microcápsulas são, por exemplo, solventes, modificadores de atividade, etc. Os solventes, de preferência, são aqueles descritos anteriormente no componente B) ou aqueles contidos em microcápsulas comerciais. Os modificadores de atividade são aqueles descritos aqui posteriormente.

10 As suspensões A) podem conter, além das microcápsulas, outros componentes, como por exemplo, dispersantes e excipientes, como espessantes, anti-espumantes, anti-congelantes, anti-môfo e modificadores de atividade, etc..

 Entre os dispersantes, podem ser mencionados os
15 ligninsulfonatos, por exemplo, ligninsulfonatos de sódio, por exemplo, Reax® 100M, Reax® 88 B e Ultrazine® NA, e ligninsulfonatos de cálcio, por exemplo, Borrement® CA, polímeros em bloco contendo óxido de etileno e/ou blocos de óxido de propileno, por exemplo, Pluronic® 10400, policarboxilatos, por exemplo, policarboxilato de sódio, por exemplo,
20 Geropon® TA 72.

 Entre os espessantes, pode ser mencionada a goma xantana (Rhodopol®); entre os compostos de silicone anti-espumantes, pode ser mencionado como exemplo o Deformex® 1510. Entre os anti-congelantes, podem ser mencionados sais inorgânicos, como nitrato de cálcio, carbonato de
25 cálcio; como anti-mofos, podem ser mencionadas as triazinas substituídas, como por exemplo, Amebact® C, e as benzoisotiazolinonas, como por exemplo, Proxel® GXL.

 Modificadores de atividade, significam compostos capazes de modificarem a atividade do ingrediente ativo encapsulado. Por exemplo,

podem ser mencionados:

- "agente de proteção" (antídoto), por exemplo, furilazol, cloquintocet-mexil, no caso de herbicidas;

- agentes de sinergia do ingrediente ativo, como por exemplo, PBO (piperonilbutoxido), especialmente no caso de inseticidas e fungicidas, ou no caso de herbicidas;

- feromonas sexuais, cairomonas, no caso de inseticidas.

As suspensões A) usadas no método da invenção atual podem ser preparadas de acordo com técnicas conhecidas na técnica anterior. Ver, por exemplo, as solicitações de patente WO 2006/111.553 e WO 2007/039.055.

O componente B) é preparado, por exemplo, misturando-se o solvente com tensoativos, por exemplo, aqueles descritos para o componente A), obtendo-se um líquido estável emulsificável. De preferência, os tensoativos não são catiônicos. O componente B) é um líquido emulsificável em água, de acordo com a invenção atual, se depois de ter sido colocado na água, forma uma emulsão estável de acordo com o método CIPAC MT 36.

O componente B) opcionalmente pode conter modificadores de atividade conforme descrito acima.

Conforme mencionado, o método da invenção atual permite a modificação da taxa de liberação de ingredientes ativos microencapsulados, dependendo da aplicação final. Isto é vantajoso, porque é possível alterar-se o perfil de eficácia biológico da formulação inicial A) através de adições de solvente na forma de emulsão aquosa ou líquido emulsificável. Assim sendo, com o método da invenção atual, a taxa de liberação de uma determinada formulação microencapsulada é ajustável e é facilmente modificável através da adição do componente B).

Conforme mencionado, os componentes A), B), C) podem ser misturados de várias formas. Uma consiste em adicionar-se separadamente o

componente B) e o componente A) no componente C). De preferência, o componente C) é mantido sob agitação, por exemplo, através de uma bomba de reciclo ou por um agitador. De preferência, a agitação é lenta. Os componentes A) e B) podem ser adicionados ao mesmo tempo ou em
5 sequência. A ordem de adição não é importante. De preferência, C) é contido no equipamento de aspersão do usuário final. Na mistura final, a concentração do ingrediente ativo corresponde à quantidade agronomicamente eficaz. As composições da invenção A)+B)+C) são definidas como composições diluídas prontas-para-uso. As composições mostram uma estabilidade
10 suficiente para a aplicação. Geralmente, esta estabilidade é de 1 a cerca de 3 dias.

Uma segunda realização é constituída da adição de B) na suspensão A), ou vice-versa, de preferência, sob agitação, mais de preferência, sob agitação baixa para evitar a ruptura da microcápsula, por
15 exemplo, através de agitador de lâminas, mais de preferência, com um taxa de rotação inferior a 1000 rpm. A mistura obtida é considerada não diluída de acordo com a invenção atual. Esta composição A)+B) mostra uma alta estabilidade, e de fato ela passa no teste CIPAC MT 46. Isto corresponde a uma estabilidade, na temperatura ambiente (25 ° C), pelo menos de dois anos.
20 Na realidade, as misturas A)+B) não diluídas mostram substancialmente a mesma estabilidade das suspensões A).

A composição A)+B) é então diluída com água (adição do componente C)) pelo usuário final até a dosagem de aplicação do ingrediente ativo (dose agronomicamente eficaz).

25 Conforme mencionado, estas composições A)+B)+C) mostram uma liberação modulada quando a relação entre o solvente do componente B) a.i é alterada. Por exemplo, aumentando-se a relação, a liberação de a.i. é aumentada. O solicitante, com surpresa e inesperadamente, verificou que as misturas A)+B) não mostram nenhuma liberação de a.i. Este fato é inesperado

e surpreendente porque o solvente está presente fora das microcápsulas. A liberação de a.i. ocorre somente após a distribuição no campo da mistura A)+B) diluída com C).

Conforme mencionado, os componentes A) e B) estão presentes nas composições não diluídas em quantidades tais para se obter o grau de liberação desejado quando o componente C) é adicionado. Nesta composição A)+B) a relação entre o solvente do componente de B) e a.i. do componente de A) é escolhida dependendo da taxa de liberação desejada. Elevando-se a relação entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A), a liberação de a.i. aumenta.

Composições A)+B) especialmente preferidas são as seguintes:

A) suspensão de microcápsulas em poliuréia constituídas de um herbicida, de preferência, oxifluorfen,

B) uma mistura contendo:

- 90%, peso/peso, de Solvesso® 200,

- 10%, peso/peso, de uma mistura de tensoativos não iônicos e aniônicos, de preferência, Geronol® e Geronol® FF475,

a proporção em peso entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A) sendo situada entre 0,1:1 e 1:1, de preferência, entre 0,2:1 e 0,8:1.

No caso de inseticidas, exemplos de composições A)+B) preferidas são:

A) suspensão de microcápsulas em poliuréia constituídas de um inseticida, de preferência, λ -cialotrina,

B) uma mistura contendo:

- 90%, peso/peso, de Solvesso® 200,

- 10%, peso/peso, de uma mistura de tensoativos não iônicos e aniônicos, de preferência, Geronol® FF6 e Geronol® FF 475,

ou

uma mistura contendo:

- 90%, peso/peso, de biodiesel, de preferência, Phytorob®

926,65,

5 - 10%, peso/peso, de uma mistura de tensoativos não iônicos e aniônicos, de preferência, uma mistura a 1:1 de Geronol® TE 777 (mistura de tensoativo não iônico-aniônico) e Geronol® 60 BE (tensoativo aniônico),

 a proporção em peso entre o solvente do componente de B) e a.i. do componente A) sendo situada entre 0,2:1 e 6:1, de preferência, 0,5:1 e
10 4:1, mais de preferência, 0,8:1 e 2:1.

As composições A)+B) também podem ser comercializadas em recipientes separados e misturadas, quando for desejado.

As composições diluídas para a dose de aplicação do a.i. da invenção atual são prontas-para-uso como herbicidas, acaricidas, inseticidas,
15 fungicidas, biocidas, reguladores de crescimento, antídotos, etc.

Um objetivo adicional da invenção atual é a utilização das composições da invenção em aplicações herbicidas, inseticidas, fungicidas, constituídas do uso de uma composição A)+B) diluída com C).

A aplicação das referidas composições é tipicamente no campo
20 ou sobre a planta. Com surpresa e inesperadamente, verificou-se que as composições da invenção diluídas para a dose de aplicação demonstram uma eficácia biológica melhor. De fato, verificou-se que a adição do componente B) permite o aumento da atividade biológica do a.i.. No caso de herbicidas, isto significa um aumento da atividade biológica na pós-emergência, i.e.
25 quando a cultura e a erva daninha já emergiram.

No caso de inseticidas, os reguladores de crescimento, fungicidas, herbicidas, a modulação da liberação de a.i. significa uma atividade biológica melhorada, dependendo da aplicação e/ou do nível das características do patógeno.

A composição da invenção, portanto, pode ser utilizada com sucesso para evitar o fenômeno de resistência.

Alguns exemplos ilustrativos, mas não limita ativos da invenção atual são apresentados a seguir.

5 EXEMPLOS

CARACTERIZAÇÃO

Método para a determinação cinética analítica de liberação do ingrediente ativo das microcápsulas

10 O método consiste em colocar uma quantidade conhecida de uma formulação, diluída previamente em água até a dose de aplicação, em chapas de teflon e na medição do ingrediente ativo fora da microcápsulas, em tempos prefixados (1, 2, 4, 6, 18, 24h) e extraindo-se a cada tempo o ingrediente ativo liberado das cápsulas com um solvente de extração adequado, como por exemplo, n-hexano.

15 O procedimento seguido para as cápsulas de poliuréia era o seguinte.

1) a formulação obtida de acordo com o procedimento descrito nos exemplos é diluída em água destilada até a obtenção de uma suspensão contendo 5 a 100 g de a.i./1.000 l de água (de preferência, 10 - 20 g/1.000 l).

20 2) 1 ml da suspensão diluída preparada em 1) é colocado em uma chapa de teflon tendo um tamanho de 6,5 x 5 x 0,02 cm.

3) em tempos determinados, a chapa de teflon é transferida para dentro de um frasco de 300 ml juntamente com 50 ml de um solvente capaz de solubilizar o a.i., mas que não afeta a estabilidade das microcápsulas poliméricas. O solvente é relatado nos exemplos.

25 4) o princípio ativo liberado das cápsulas é então extraído através de agitação durante 5 minutos.

5) a solução orgânica é filtrada em um filtro de 0,45 µm.

6) a % de a.i. no solvente de extração é determinada pelo

método analítico relatado nos exemplos.

O procedimento é repetido em tempos diferentes, por exemplo, 1, 2, 4, 6, 18 e 24h, utilizando-se uma chapa nova de teflon a cada tempo. Com base nos resultados analíticos, são desenhadas as cinéticas de liberação, registrando-se a % relativa de a.i. liberada da cápsula com o tempo. A % relativa significa a quantidade de a.i. liberada da cápsula, relacionada com a concentração inicial da mesma na formulação inicial. A % relativa pode ser calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\% \text{ rel} = C/C_F \times 100$$

onde:

C = concentração de a.i liberada das cápsulas, conforme determinado no ponto 6);

C_F = concentração de a.i. microencapsulado na formulação.

Estabilidade da formulação na diluição

A estabilidade na diluição é avaliada através de medições da capacidade de colocação em suspensão (sedimentação) determinada através do método CIPAC MT 161. Quanto maior for a capacidade de colocação em suspensão (< sedimentação), maior será a estabilidade da composição.

Teste de estabilidade acelerada da suspensão

Este teste é usado para a avaliação do comportamento das suspensões na temperatura ambiente (25 ° C) para tempos acima de 1 ano. Considera-se que 1 dia a 54 ° C corresponde a 1 mês na temperatura ambiente.

De acordo com o teste standard CIPAC MT 46, depois de 14 dias de estocagem da formulação a 54 ° C (teste de envelhecimento) as características da formulação (conteúdo, e eficiência de encapsulamento) são medidas outra vez.

Método de bioensaio

A atividade biológica das formulações é avaliada em

laboratório em uma espécie adequada de inseto utilizando-se um método conhecido e largamente utilizado, chamado de "método de bioensaio de emersão de folha ". Isto é descrito, por exemplo, por Cahill, M. et al, Bull. Entomol. Res. 85, 181 - 187, 1995. As plantas de algodão, crescidas sem serem expostas a inseticidas, são cortadas na forma de discos tendo um diâmetro de 4 cm. Estes discos são mergulhados na solução aquosa de inseticida, contendo também 0.01% de Agral® (tensoativo não iônico), e então são secadas na temperatura ambiente. As soluções de inseticidas são escolhidas e preparadas para obter-se uma faixa de mortalidade entre 0 e 100 %. As folhas de controle são mergulhadas em uma solução formada de Agral a 0,01% em água destilada. Tão logo sejam secados, os discos são colocados sobre agar (0,5%) em um petri (diâmetro de 3 cm, profundidade de 1,5 cm). Cerca de 20 insetos adultos são colocados sobre discos de algodão tratados e deixados a 25 ° C durante 24h. Os insetos vivos são contados no tempo zero, depois de 24 e 48h, para se verificar a % de mortalidade.

Torres de aspersão de precisão Potter de laboratório

A eficácia das formulações também foi testada utilizando-se uma torre de aspersão de precisão Potter de laboratório (conforme descrito em "Laboratory apparatus for applying direct sprays and residual films", The Annual of Applied Biology, vol. 39, No. 1, March 1, 1952).

Os organismos de teste foram colocados em um prato Petri (10 - 15 adultos/duplicata). A torre de aspersão foi calibrada com água deionizada antes da aplicação, ajustando-se a pressão de aspersão, a taxa de aplicação e o tipo de orifício para produzir uma produção de $2 \text{ mg/cm}^2 \pm 10\%$ (200 l/ha). A quantidade aplicada foi determinada pesando-se placas de vidro como referência antes e imediatamente após o tratamento. Depois da etapa de calibração, os pratos Petri foram aspergidos com água deionizada (para o controle não tratado) e então com as soluções dos itens de teste (iniciando a partir da concentração baixa). O equipamento de aspersão foi rinsado diversas

vezes com água deionizada entre as aplicações de produtos diferentes. A condição dos organismos de teste foi observada em tempos diferentes, por exemplo, a 30', 1 hora, 3 h, 24h após o tratamento (AT).

EXEMPLO 1

5 Composições constituídas de microcápsulas de oxifluorfen de liberação variável

Etapa a): preparação da suspensão A)

Foram adicionados 20,0 g de Solvesso® 200 (mistura de alquil benzenos C₉-C₁₆ tendo uma faixa de destilação dentro de 226 - 284 ° C) contido em um vaso equipado com agitador, 17,2 g de oxifluorfen tendo uma pureza de 97%, peso/peso; a mistura é aquecida a 50 ° C, enquanto se mantinha a mesma sob agitação até completa homogeneização. Então, sob agitação, foram adicionadas 2,61 g de Voronate® M220 (isocianato MDI).

15 No meio tempo, 1,1 g de dispersante Borrement CA são dispersadas em 44,28 g de água e a mistura orgânica preparada acima é adicionada na mesma, através de agitação por um Turrax na taxa máxima igual a 10.000 rpm, durante cerca de 2 minutos, obtendo-se uma emulsão de óleo/água.

Então, foram adicionadas sob agitação, por intermédio de um agitador de lâminas a 800 rpm, 2,51 g de uma solução aquosa contendo 40%, peso/peso, de hexametilenodiamina.

A mistura assim obtida é transferida para o reator e é mantida a 50 ° C. Depois de alguns minutos, a formulação é completada pela adição de 4,0 g de um espessante (Rhodopol® 23 pré-gelatinizado a 2,7%, peso/peso, em água e contendo 1 grama de Proxel® GXL como o agente anti-mofo), 0,2 g de agente anti-espumante Defomex® 1510 e deixado curar durante 4h a 50 ° C.

Então ele foi resfriado até a temperatura ambiente e foram adicionadas 10,0 g de nitrato de cálcio. É obtida uma suspensão de

microcápsulas tendo uma concentração de princípio ativo de 180 g/l. Isto é então submetido à caracterização acima, obtendo-se os seguintes resultados:

Granulometria

5	50%	< 5 microns
	90%	< 20 microns

Estabilidade na diluição

Capacidade de colocação em suspensão > 90%

10 O teste de estabilidade acelerada da suspensão de microcápsulas é executado conforme descrito na caracterização. O teste confirma a estabilidade físico-química da suspensão A).

Etapa b): preparação da mistura A)+B)

15 10 partes por peso de uma mistura B), formada por 90%, peso/peso, de Solvesso® 200 e a parte restante de uma mistura a 1:1, peso/peso, de Geronol® FF6 e Geronol® FF 475, são adicionadas sob agitação lenta a 90 partes por peso da suspensão A). A proporção em peso entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A) é 0,6:1 e a concentração de a.i. da mistura A)+B) é 15% em peso.

20 O teste de estabilidade acelerada da composição A)+B) é executado conforme descrito na caracterização. O teste confirma a estabilidade físico-química da composição A)+B).

25 As composições A) e A)+B) são diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i. = a 1,3 g/l. Utilizando-se o procedimento descrito e n-hexano como o solvente de extração, o teor de a.i. liberado é determinado através de GC-ECD (detector de captura de elétrons). As repetições são executadas depois de intervalos de tempo previamente fixados, obtendo-se os resultados relatados aqui posteriormente.

Tempo	A)	A)+B)
-------	----	-------

	(h)	(% a.i)	(% a.i.)
	1	0,34	1,22
	2	0,29	2,6
	4	0,36	3,9
5	8	0,29	5,5

A comparação dos dados de liberação mostra que a suspensão diluída A) tem uma liberação substancialmente constante com o tempo, enquanto que a adição do solvente B) em A) permite o aumento significativo da liberação do princípio ativo com o tempo.

10 EXEMPLO 2

Testes de campo

Aplicação da composição do exemplo 1 na pós-emergência.

15 A formulação A)+B) foi diluída com água até a obtenção de uma dosagem de aplicação de 240 g de a.i./ha. O volume de água utilizado foi de 350 l/ha. Foi efetuada uma só aplicação na pós- emergência por intermédio de uma "knapsack spraying" PULVAL. A aplicação foi executada com uma barra de aspersão com comprimento de 3 m equipada com seis orifícios TJ 80015 VS que permitiram a obtenção de uma distribuição uniforme do produto testado.

20 A avaliação da atividade herbicida foi feita nos seguintes gramados infestados:

MATRICARIA CAMOMILLA (MAT.CH);

VERONICA HEDERAEFOLIA L. (VER.HE);

PAPAVER RHOEAS (PAP.RH).

25 A atividade herbicida da formulação encontrada no solo semeado é relatada na tabela seguinte

Infestante	Atividade
VER. HE.	100%
PAP. RH.	100%
MAT. CH.	100%

Os resultados mostram que a composição A)+B) diluída tem

uma atividade herbicida muito boa (100%) na fase pós-emergência sobre todos os infestantes testados, mesmo mantendo-se uma baixa fitotoxidez na cultura visada (cevada).

EXEMPLO 3

5 Composições constituídas de microcápsulas de pendimetalina de liberação variável

Após o procedimento conforme o exemplo 1, uma suspensão comercial A) de microcápsulas de pendimetalina, (MOST MICRO®), com uma concentração de a.i. igual a 31,7%, peso/peso, é misturada com o
10 componente B) conforme descrito no exemplo 1 nas seguintes quantidades (partes e % por peso):

formulação 3A

76 partes por peso de A) e 24 partes por peso de B) (a.i. = 24%, peso/peso, de A)+B)) relação em peso entre o solvente do componente
15 B) e o a.i. de A) 1:1,

formulação 3B

44 partes por peso de A) 56 partes por peso de B) (a.i. = 14%, peso/peso, de A)+B)) relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. de A) 4:1.

20 A composição A) e as composições A)+B) são diluídas com água até a obtenção de uma concentração de pendimetalina igual a 3 g/l.

Após o procedimento descrito na caracterização e utilizando-se n-hexano como o solvente de extração, o conteúdo de a.i. liberado em tempos diferentes é determinado por técnica GC-ECD.

25	Relação a.i./B) (por peso)		1:1	1:4
	Tempo	A)	[A)+B)] ₁	[A)+B)] ₂
	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)	(% a.i.)
	1	5,4	6,2	7,1
	2	6,0	7,4	8,8

8	6,2	9,0	14,8
---	-----	-----	------

Os dados de liberação mostram que a adição do solvente como componente B) na suspensão A) permite o aumento significativo da liberação de a.i..

5 EXEMPLO 4

Composições constituídas de microcápsulas de cialotrin- λ de liberação variável

Etapa a): preparação da suspensão A)

10 Em 20,0 g de Solvesso® 200 (mistura de alquilbenzenos C₉-C₁₆ tendo uma faixa de dilatação na faixa de 226 - 284 ° C) contida em um vaso equipado com agitador, são adicionadas 20,6 g de cialotrin- λ tendo uma pureza de 97%; a mistura é aquecida a 50 ° C; mantendo-se sob agitação até a homogeneização completa. Então, sempre sob agitação, são adicionadas 1,42 g de Voronate® M220 (isocianato MDI).

15 No meio tempo, 1 g de dispersante ligninsulfonato de cálcio, Borrement CA, é dispersada em 44,11 g de água e a mistura orgânica preparada acima é adicionada na mesma, através de agitação por intermédio de um Turrax na taxa máxima, igual a 10.000 rpm, durante cerca de 2 minutos, obtendo-se uma emulsão óleo/água.

20 Então, é adicionada sob agitação por intermédio de um agitador de lâminas a 800 rpm, 1,37 g de uma solução aquosa contendo 40% em peso de hexametenodiamina.

25 A mistura é então transferida para o reator e é mantida a 50 ° C. Depois de alguns minutos, a formulação é completada através da adição de 2 g de espessante (Rhodopol® 23 pré-gelatinizado a 2,7%, peso/peso, em água e contendo 1 g de Proxel® GXL como agente anti-mofo), 0,2 g do agente anti-espumante Defomex® 1510 e 0,3 g de AntaroX® TTSP/461 e deixada maturar durante quatro horas a 50 °C. Depois de 4 horas, são adicionadas 9 g de nitrato de cálcio e ela é resfriada até a temperatura

ambiente.

É obtida uma suspensão de microcápsulas tendo uma concentração a.i. igual a 200 g/l.

Isto é então submetido à caracterização descrita, obtendo-se os seguintes resultados (% das microcápsulas):

Granulometria

50% < 5 microns

90% < 20 microns

Estabilidade na diluição

10 Capacidade de colocação em suspensão > 90%

O teste de estabilidade acelerada da suspensão de microcápsulas foi então executado conforme descrito na caracterização. O teste confirma a estabilidade físico-química da suspensão A).

Etapa b): preparação da mistura A)+B)

15 Formulação 4A

15 partes de uma mistura b), formada por 90% em peso de Solvesso® 200 e a parte restante de uma mistura de Geronol® FF6 e Geronol® FF475 em uma relação em peso de 1,5:1 são adicionados sob agitação baixa a 75 partes por peso da suspensão A preparada anteriormente e então são adicionadas 10 partes por peso de água para obter-se uma composição contendo 150 g/l de a.i.. A relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) é 1:1.

Formulação 4B

25 Outra formulação é preparada pela formação de 50 partes por peso de uma suspensão A), 40 partes por peso da mistura de B) e 10 partes por peso de água, para obter-se uma composição contendo 100 g por litro de a.i.. A relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) é 4:1.

O teste de estabilidade acelerada é executado nas duas

formulações 4A e 4B conforme descrito na caracterização. O teste confirma a estabilidade físico-química das formulações.

A suspensão A) e as duas formulações 4A e 4B são então diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i. igual a 250 mg/l.

Os resultados da liberação de a.i. para a formulação 4A são relatados no exemplo 7, e para a formulação 4B são relatados no exemplo 8I.

EXEMPLO 5

Composições constituídas de microcápsulas de cialotrina- λ de liberação variável

Etapas a): preparação da suspensão A)

20,6 g de cialotrina- λ tendo uma pureza de 97%, peso/peso, são adicionadas a 20,0 g de Solvesso® 200 contido em um vaso equipado com um agitador. A mistura é aquecida a 50 ° C sob agitação até a homogeneização completa. Então, sob agitação, são adicionadas 2,84 g de Voronate® M220 (isocianato MDI).

No meio tempo, 1 g de dispersante ligninsulfonato de cálcio, Borrement CA, é dispersada em 44,11 g de água e a mistura orgânica preparada acima é adicionada da mesma, através de agitação por intermédio de um Turrax na taxa máxima igual a 10.000 rpm durante cerca de 2 minutos, obtendo-se uma emulsão óleo/água.

Então, sob agitação por intermédio de um agitador de lâminas a 800 rpm, são adicionadas 2,73 g de uma solução aquosa contendo 40%, peso/peso, de hexametenodiamina.

A mistura é então transferida para o reator mantido a 50 ° C. Depois de alguns minutos, a formulação é completada pela adição de 2 g de espessante (Rhodopol® 23 pré-gelatinizado a 2,7%, peso/peso, em água e contendo a 1 grama de Proxel® GXL como um agente anti- mofo), 0,2 g de agente anti-espumante Defomex® 1510 e 0,3 g de Antarox® TSP/461 e

deixado em maturação durante 4h a 50 ° C.

Então, são adicionadas 9 g de nitrato de cálcio e ele é resfriado até a temperatura ambiente.

É obtida uma suspensão de microcápsulas tendo uma
5 concentração de a.i. igual a 200 g/l.

Este é então submetido à caracterização descrita, obtendo-se os seguintes resultados:

Granulometria

50 % < 50 microns
10 90 % < 20 microns

Estabilidade na diluição

Capacidade de colocação em suspensão > 90%

O teste de estabilidade acelerada da suspensão de microcápsulas foi executado conforme descrito na caracterização. O teste
15 confirma a estabilidade físico-química da suspensão A).

Etapa b): preparação da mistura A)+B)

Formulação 5A

15 partes por peso de uma mistura B), formada por 90%, peso/peso, de Solvesso® 200 e a parte restante de uma mistura de Geronol®
20 FF6 e Geronol® FF 475 em uma relação em peso de 1,5:1, são adicionados sob agitação baixa a 75 partes por peso da suspensão A). Então, são adicionadas 10 partes por peso de água para se obter uma composição contendo 150 g/l de a.i. A relação em peso entre o componente B) e a.i. é 1:1. Então, a composição A) e a composição A)+B) são diluídas com água até a
25 obtenção de uma concentração de a.i. igual a 250 mg/l.

Utilizando-se o procedimento descrito anteriormente e n-hexano como o solvente de extração, o teor de ingrediente ativo liberado em tempos diferentes é determinado pela técnica GC-ECD:

Tempo	A)	formulação 5A
-------	----	---------------

• •

• •

• •

• •

• •

• •

• •

• •

• •

• •

• •

(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
4	6,8	25
6	9,3	37
8	14,5	52

5 EXEMPLO 7

Seguindo o procedimento descrito na caracterização e utilizando-se n-hexano como o solvente de extração, o teor de a.i. liberado em tempos diferentes é determinado pela técnica GC-ECD:

10	Relação a.i./B)	(por peso)	1:1
	Tempo	A)	formulação 6A
	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
	2	20,4	23,5
	4	26,8	51,4
15	6	27,8	70,8

Os dados de liberação mostram que a adição do solvente do componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite o aumento significativo da liberação de a.i.

EXEMPLO 8

Seguindo-se o procedimento descrito na caracterização e utilizando-se n-hexano como o solvente de extração, o conteúdo de ingrediente ativo liberado em tempos diferentes é determinado através de técnica GC-ECD :

25	Relação a.i./B) (por peso)	1:1	1:4
	Tempo	A)	Formulação 4A
	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
	2	20,4	23,5
	4	26,8	51,4
25	6	27,8	70,8
			85,4

Os dados de liberação mostram que a adição do solvente do

componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite o aumento significativo na liberação de a.i.. Além disso, como a relação entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) se eleva, a liberação de a.i. aumenta.

5 EXEMPLO 9

Composições constituídas de microcápsulas de liberação variável de α -cipermetrina

Etapa a): preparação da suspensão A)

10 O procedimento descrito no exemplo 1 é repetido, porém utilizando-se os seguintes compostos nas quantidades especificadas:

	- α -cipermetrina (98%, peso/peso)	10,2 g
	- Purasolv® EHL	26,0 g
	- Voronate®	2,58 g
	-HMDA 40%, peso/peso	2,48 g
15	- Borrement® CA	1,1 g
	- Nitrato de cálcio	10,0 g
	-Água	44,04 g

São obtidas microcápsulas tendo um teor de a.i. de 10%, peso/peso.

20 Então a suspensão A) de microcápsulas contendo 5%, peso/peso, de α -cipermetrina, é preparada utilizando-se os seguintes compostos em (% peso/peso):

	- formulação de microcápsulas	50
	- Defomer® 1510	0,2
25	-Rhodopol® 23 (pregel a 2,7%, peso/peso)	6
	- água	43,8

Etapa b): preparação da mistura A)+B)

Formulação 9A

56,6 a partes por peso do componente B), constituído por uma

mistura de 80%, peso/peso, de 2-etilexil lactato (Purasolv® EHL) e 20%, peso/peso, de uma mistura a 4:1 (peso/peso) de Geronol® FFG e Geronol® FF475, são adicionadas a 44,4 partes por peso de uma suspensão de A) da etapa a). O conteúdo de a.i. da mistura A)+B) é de 2,2%, peso/peso, e a
 5 relação em peso entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A) é 20:1.

A composição A e a mistura A)+B) são então diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i. igual a 20 mg/l.

Utilizando-se o procedimento descrito e n-hexano como o
 10 solvente de extração para o a.i., o conteúdo de a.i. liberado em tempos diferentes é determinado pela técnica GC-ECD :

Tempo	A)	formulação 9A
(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
24	44	85

15 Os dados de liberação mostram que a adição do solvente do componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite o aumento significativo da liberação de a.i.

Exemplo 10

A etapa b) do exemplo 9 foi repetida utilizando-se Solvesso®
 20 200 ao invés de Purasolv® na mesma quantidade e uma relação de 1:1 (peso/peso) de Geronol® FF6 e Geronol® FF475. 52,6 partes por peso do componente B) são adicionadas a 47,4 partes por peso da suspensão A) do exemplo 9.

O teor de a.i. na mistura A)+B) é 2,4%, peso/peso, e a relação
 25 em peso entre o solvente do componente B) e a.i do componente A) e 20:1.

A composição A) e a mistura A)+B) são então diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i igual a 20 mg/l.

Utilizando-se o procedimento descrito e n-hexano como o solvente de extração para o a.i., o teor de ingrediente ativo liberado em

tempos diferentes é determinado pela técnica GC-ECD:

	Tempo	A)	A)+B)
	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
	18	44	52
5	24	44	61

Os dados de liberação mostram que a adição do solvente do componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite o aumento significativo de liberação de a.i.

Exemplo 11

10 Em 45,9 partes por peso de A) do exemplo 9, são adicionadas no componente B) formado por:

- 25,4 partes por peso do componente B) do exemplo 10,
- 28,7 partes por peso do componente B) do exemplo 9.

15 O teor de a.i. na mistura A)+B) é 2,3%, peso/peso; e a relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) é 20:1.

A composição A) e a mistura A)+B) são então diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i. igual a 20 mg/l.

20 Utilizando-se o procedimento descrito anteriormente e n-hexano como o solvente de extração para o a.i., o teor de ingrediente ativo liberado em tempos diferentes é determinado pela técnica GC-ECD:

	Tempo	A)	A)+B)
	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
	18	44	67
	24	44	70

25 Os dados de liberação mostram que a adição do solvente do componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite o aumento significativo da liberação de a.i..

EXEMPLO 12

Composições constituídas de microcápsulas de bifentrina de liberação

variável

Etapa a): preparação da suspensão A)

Foi repetido o procedimento descrito no exemplo 1, porém utilizando-se os seguintes compostos nas quantidades listadas:

- 5 - Bifentrin (96%, peso/peso)15,6 g
- Purasolv® EHL15,0 g
- Voronate®2,14 g
- HMDA a 40%, peso/peso2,06 g
- Reax® 88 B1,1 g
- 10 - Nitrato de cálcio9,0 g
- Água51,9 g

É obtida uma suspensão aquosa tendo um teor de a.i. igual a 16%, peso/peso.

Os seguintes componentes são adicionados nesta formulação conforme o relatado:

- 15 - Formulação de microcápsulas66,7%
- Defomex® 15100,2%
- Rhodopol® 23 (pregel a 2,7%, peso/peso)5%
- Proxel® GXL0,1%
- 20 - água28%

obtendo-se uma suspensão aquosa A) de microcápsulas contendo 10%, peso/peso, de a.i.

Etapa b): preparação da mistura A)+B)

25 71,4 partes por peso do componente B) do exemplo 9 são adicionadas a 28,6 partes por peso do componente A) conforme preparado acima. O teor de a.i. na mistura A)+B) é 2,8%, peso/peso, e a relação em peso entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A) é 20:1.

A suspensão A) e a mistura A)+B) são então diluídas com água até uma concentração igual a 20 mg/l.

Utilizando-se o procedimento descrito anteriormente e n-hexano como o solvente de extração para o a.i, o teor de a.i. liberado é determinado pela técnica GC-ECD:

	Tempo	A)A)+B)
5	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
	24	37	100

Os dados de liberação mostram que a adição do solvente do componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite um aumento significativo da liberação de a.i.

10 EXEMPLO 13

O exemplo 12 foi repetido utilizando-se 31,1 partes por peso de A) e 68,9 partes por peso do composto B) do exemplo 1. O teor de a.i. da mistura A)+B) é 3,1%, peso/peso, e a relação em peso entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A) é 20:1.

15 Os resultados da liberação de a.i. para esta formulação são relatados no exemplo 14.

EXEMPLO 14

A formulação do exemplo 13 foi caracterizada pela determinação do teor de a.i. utilizando-se o procedimento descrito e n-hexano
20 como o solvente de extração para o a.i., utilizando-se a técnica GC-ECD. Os resultados são os seguintes:

	Tempo	A)	A)+B)
	(h)	(% a.i.)	(% a.i.)
	24	37	100

25 os dados de liberação mostram que a adição do solvente do componente B) na forma de líquido emulsificável na suspensão A) permite um aumento significativo da liberação de a.i.

EXEMPLO 15

Composições constituídas de microcápsulas de cialotrina-λ de liberação

variável

Etapa a): preparação da suspensão A)

Foi repetido o exemplo 5 utilizando-se os seguintes ingredientes e quantidades:

- 5 - λ -cialotrina (97%, peso/peso) 26,0 g
- Solvesso® 200 15,0 g
- Voronate® M22 202,87 g
- Borrement CA 1,0 g
- HMDA a 40%, peso/peso 2,76 g
- 10 - Água 41,0 g

Os seguintes componentes são adicionados na formulação assim obtida:

- Rhodopol® 23 (pregel a 2,7%, peso/peso) 2 g
- Proxel® GXL 1 g
- 15 - Defomex® 151 100,2%

A mistura é deixada em maturação durante 4h a 50 ° C.

Então, são adicionadas 9 g de nitrato de cálcio e ela é resfriada até temperatura ambiente.

- 20 É obtida uma suspensão de microcápsulas tendo uma concentração de a.i. igual a 250 g/l.

O teste de estabilidade acelerada da suspensão de microcápsulas foi executado conforme descrito na caracterização. O teste confirma a estabilidade físico-química da suspensão A).

Etapa b): preparação da composição A)+B)

- 25 O componente B) é uma mistura formada por:

- 16,6%, peso/peso, de biodiesel,
- 2,5%, peso/peso, de uma mistura constituída por Geronol® FF6 e Geronol® FF475 em uma relação em peso de 4:1,
- 5%, peso/peso, de um espessante (Rodopol® 23 pré-

gelificado a 2,7%, peso/peso, em água e contendo 1 grama de Proxel® GXL como um agente anti-mofo),

- água para a parte restante até 100%, peso/peso.

- 5 60 partes por peso do componente B) são adicionadas sob agitação baixa em 40 partes por peso da suspensão de cápsula A) descrita na etapa a). A concentração de lambda-cialotrina na composição assim obtida é igual a 100 g/l e a relação entre o solvente biodiesel do componente B) e a.i. do componente A) é igual a 1:1.

EXEMPLO 16

10 Eficácia de composições inseticidas

Foi avaliada a eficácia de composições diferentes de ingredientes ativos inseticidas (a.i.) contra *Aphis fabae* (Af test) e *Cydia Pomonella* (Codling moth) (CP Test).

Foram testadas as seguintes composições

15 Formulação 16A:

-. uma suspensão A) de cápsula preparada de acordo com a etapa a) do exemplo 15;

-. uma composição A)+B) preparada conforme descrito na etapa b) do exemplo 15.

20 Formulação 16B:

-. uma formulação comercial A)', especificamente Pyrinex, contendo Clorpirifos microencapsulado (250 g/l);

-. uma composição A)'+B) preparada adicionando-se na formulação A)' o componente B) acima da etapa b) do exemplo 6.

- 25 A relação entre o solvente do componente B) e a.i. do componente A)' é 1:4.

As composições A), A)', A)+B) e A)'+B) são diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i. igual a 250 mg/l.

Os protocolos e resultados dos testes de eficácia são relatados

no exemplo 16A para *Aphis fabae* (Af Test) e no exemplo 16B para a *Cydia pomonella* (Cp Test).

Exemplo 16A

Testes de eficácia com *Aphis fabae* (Af test)

5 O Teste *Aphis fabae* (Af test) foi executado de acordo com o procedimento descrito na caracterização, utilizando-se uma torre de aspersão de precisão Potter de laboratório.

10 A tabela 1 registra as dosagens e as concentrações de a.i. das formulações usadas neste exemplo 16A com base em lambda-cialotrina.

Tabela 1

Formulações	No. de repetições ^o	No. de insetos/ repetição	ml do produto/ha	g de a.i/ha
Suspensão A)	3	10	50,00	5,00
Suspensão A)	3	10	25,00	2,50
Suspensão A)	3	10	12,50	1,25
Suspensão A)	3	10	6,30	0,63
Suspensão A)	3	10	3,20	0,32
Composição A)+B)	3	10	50,00	5,00
Composição A)+B)	3	10	25,00	2,50
Composição A)+B)	3	10	12,50	1,25
Composição A)+B)	3	10	6,30	0,63
Composição A)+B)	3	10	3,20	0,32
Suspensão A)'	3	10	20,00	5,00
Suspensão A)'	3	10	10,00	2,50
Suspensão A)'	3	10	5,00	1,25
Suspensão A)'	3	10	2,50	0,63
Suspensão A)'	3	10	1,25	0,32
Composição A)'+B)	3	10	25,00	5,00
Composição A)'+B)	3	10	12,50	2,50
Composição A)'+B)	3	10	6,30	1,25
Composição A)'+B)	3	10	3,20	0,63
Composição A)'+B)	3	10	1,60	0,32
controle não tratado	3	10	0,00	0,00

Os resultados do teste (Af test) são relatados na tabela 3 como a avaliação de mortalidade 24h após o tratamento.

Na tabela 3:

15 $\% \text{ mortalidade corrigida} = [(Mt-Mc)/(100-Mc)] \times 100$

onde

Mt = % de mortalidade da amostra tratada

Mc = % de mortalidade da amostra não tratada (controle não tratado)

5 Tabela 3

Formulações	Dose g de a.i/ha	No. tratados	No. mortos	% mortalidade	% mortalidade corrigida
Suspensão A)	2,50	30	18	60,00	55,56
Suspensão A)	1,25	30	9	30,00	22,22
Suspensão A)	0,63	30	9	30,00	22,22
Suspensão A)	0,32	30	6	20,00	11,11
Composição A)+B)	2,50	30	21	70,00	66,67
Composição A)+B)	1,25	30	15	50,00	44,44
Composição A)+B)	0,63	30	18	60,00	55,56
Composição A)+B)	0,32	30	12	40,00	33,33
Suspensão A)'	5,00	30	6	20,00	11,11
Suspensão A)'	2,50	30	6	20,00	11,11
Suspensão A)'	1,25	30	6	20,00	11,11
Composição A)'+B)	5,00	30	24	80,00	77,78
Composição A)'+B)	2,50	30	12	40,00	33,33
Composição A)'+B)	1,25	30	9	30,00	22,22
controle não tratado	0,00	30	3	10,00	Na

A composição A)+B) provou ser mais eficaz do que a suspensão A) sozinha 24h após o tratamento. Além disso, os valores LD₅₀ eram como se segue:

- o valor LD₅₀ para A) é 1,56 g de a.i./ha,
- o valor de LD₅₀ para A)+B) é 0,66 g de a.i./ha.

Os resultados de LD₅₀ confirmam que a composição A)+B) é muito mais eficaz do que A) sozinha.

A composição A)'+B) provou ser mais eficaz do que a suspensão A)' sozinha 24h após o tratamento. Além disso, os valores LD₅₀ eram como se segue:

- o valor LD₅₀ para A)' é > 5,00 g de a.i./ha,
- o valor LD₅₀ para A)'+B) é 2,50 g de a.i./ha.

Os resultados de LD₅₀ confirmam que a composição A)'+B) tem uma atividade inseticida mais melhorada, em comparação com o A)'

sozinho.

EXEMPLO 16B

Testes de eficácia com a *Cydia pomonella* (Codling moth)(Cp test)

O teste com a *Cydia pomonella* (Cp test) foi executado de acordo com o seguinte procedimento. Em uma câmara pequena, com uma área de 174 mm² cheia com um meio semi-sintético formado essencialmente por Agar e farinhas, os produtos foram distribuídos em uma suspensão aquosa (50 µl/174 mm²). A mortalidade de insetos foi registrada 24h após o tratamento (AT).

As condições experimentais de teste eram as seguintes:

- temperatura: 25 ° C ± 2 ° C
- umidade relativa: 60 - 90%
- fotoperíodo: 16h de luz e 8 de escuridão

As dosagens e concentrações de a.i. das formulações do exemplo 16B com base em Clorpirifos foram testadas em *Cydia pomonella* (Cp test) e são registradas na tabela 4.

Tabela 4

Formulações	No. de repetições	No. de insetos/repetição	mL produto/ha	g a.i./ha
Suspensão A)'	2	16	40,00	10,00
Suspensão A)'	2	16	20,00	5,00
Suspensão A)'	2	16	10,00	2,50
Suspensão A)'	2	16	5,00	1,25
Suspensão A)'	2	16	2,50	0,625
Suspensão A)'+B)	2	16	50,00	10,00
Suspensão A)'+B)	2	16	25,00	5,00
Suspensão A)'+B)	2	16	12,50	2,50
Suspensão A)'+B)	2	16	6,25	1,25
Suspensão A)'+B)	2	16	3,125	0,625
controle não tratado	2	32	0,00	0,00

Os resultados com a *Cydia pomonella* (Cp test) do exemplo 16B são registrados na tabela 6 como a avaliação da mortalidade 24h após o tratamento.

Tabela 6

Formulações	Dose g de a.i./ha	No. tratados	No. mortos	% mortalidade	% mortalidade corrigida
Suspensão A)'	10,00	32	14	43,75	41,94
Suspensão A)'	5,00	32	8	25,00	22,58
Suspensão A)'	2,50	32	2	6,25	3,23
Suspensão A)'	1,25	32	0	0,00	0,00
Suspensão A)'	0,625	32	0	0,00	0,00
Composição A)'+B)	10,00	32	30	93,75	93,55
Composição A)'+B)	5,00	32	26	81,25	80,65
Composição A)'+B)	2,50	32	18	56,25	54,84
Composição A)'+B)	1,25	32	8	25,00	22,58
Composição A)'+B)	0,625	32	4	12,50	9,68
controle não tratado	0,00	32	2	3,125	3,125

A composição A)'+B) provou ser mais eficaz do que a A)' sozinha 24h após o tratamento. Além disso, os valores LD₅₀ eram como se segue:

- o valor LD₅₀ para A)' é 11,16 g de a.i./ha;
- o valor de LD₅₀ para A)'+B) é 2,30 g de a.i./ha.

5 Os resultados de LD₅₀ mostram que a composição A)'+B) tem uma ação inseticida maior em comparação com A)' sozinha.

EXEMPLO 17

Eficácia das composições herbicidas

10 Foi avaliada a atividade herbicida, testada em pré- e pós-emergência, de composições diferentes, contra Rumex acetosa e Allium tuberosum. Foram testadas as seguintes composições, para se comparar a sua eficácia.

A primeira composição (com a sua comparação) é como se segue:

- uma suspensão A) de cápsula preparada conforme descrito no exemplo 1, contendo Oxyfluorfen (concentração do ativo 180 g/l);
- 15 - uma composição A)+B) formada com o A) acima mais o componente B) obtida na etapa b) do exemplo 1. 90 partes por peso de A) A quantidade de B) adicionada a A) permite a obtenção de uma concentração de ingrediente ativo igual a 150 g/l e uma relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A igual a 0,6:1.

20 A segunda composição é como se segue:

- uma composição A)'+B), constituída por 76 partes de uma

suspensão comercial A)' de Pendimetalina microencapsulado (31,7%, peso/peso), especificamente Most Micro, e 24 partes de B), conforme descrito na etapa b) do exemplo 1. A relação em peso entre o solvente do componente B) e o ingrediente ativo do componente A) é igual a 1:1.

5 A terceira composição A é como se segue:

-. uma composição A)' + B)', constituída por 44 partes de uma suspensão comercial A)' conforme definido de acordo com a segunda composição e 56 partes de B), conforme obtido na etapa b) do exemplo 1. A relação em peso entre o solvente do componente B) e o ingrediente ativo do
10 componente A) é igual a 4:1.

As composições A), A)', A) + B), A)' + B) e A)' + B)' acima foram diluídas com água até a obtenção de uma concentração de a.i. igual a 250 mg/l.

Os protocolos e resultados dos testes de eficácia são registrados no exemplo 17A para o teste de pós-emergência e no exemplo
15 17B para o teste de pré-emergência.

EXEMPLO 17A

O teste de pós-emergência foi executado de acordo com o seguinte procedimento. As plantas foram cultivadas a partir da semente até o segundo a quarto estágio de folha verdadeira. A composição de teste é
20 aspergida sobre as plantas e superfícies de folhas. Os vasos foram regados com uma fonte nutriente de água localizada no fundo de cada vaso. As plantas serão cultivadas em vasos plásticos não porosos com um suporte embaixo do vaso. Os vasos eram grandes o suficiente para permitirem o crescimento normal e limitarem a superposição de folhas entre as plantas.

25 As plantas de controle não tratadas e as plantas tratadas foram mantidas nas mesmas condições ambientais.

Todas as soluções de aspersão foram preparadas com água deionizada no mesmo dia da aplicação.

Elas foram aplicadas com um equipamento de aspersão

apropriado, calibrado para produzir uma produção de 400 l/ha. O estado das plantas foi então avaliado em comparação com aquele das plantas de controle não tratadas, em relação aos efeitos sobre o vigor e o crescimento no sétimo, décimo quarto e vigésimo primeiro dia após a aplicação (% de mortalidade).

5 Foi avaliado o peso do arbusto novo (biomassa) 21 dias após o tratamento.

A fito-toxidez foi testada em termos de efeitos visuais prejudiciais (clorose, necrose, folhas murchas e mortalidade causada por deformações do caule).

10 Os testes acima foram executados em estufa sob condições climáticas controladas como se segue:

- temperatura : $22 \pm 10^\circ \text{C}$;
- fotoperíodo : 16h de luz 8h de escuridão;
- umidade relativa : $70 \pm 25\%$;
- 15 - intensidade de luz : luminescência de $350 \pm 50 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{seg}$.

A temperatura, umidade, concentração de dióxido de carbono e intensidade de luz foram medidos continuamente com um sistema de registro de dados.

A tabela 7 registra as concentrações e formulações testadas do exemplo 17A.

20 Tabela 7

Formulações	No. de repetições	No. de plantas/repetição	g de a.i./ha
Suspensão A)	2	10	240
Suspensão A)	2	10	120
Suspensão A)	2	10	60
Composição A)+B)	2	10	240
Composição A)+B)	2	10	120
Composição A)+B)	2	10	60
Composição A)' + B)	2	10	1095
Composição A)' + B)	2	10	547,5
Composição A)' + B)	2	10	273,75
Composição A)' + B _y	2	10	1095
Composição A)' + B)'	2	10	547,5
Composição A)' + B)'	2	10	273,75
controle não tratado	2	10	0,00

Os resultados do teste de pós-emergência são registrados nas tabelas 8 e 9.

A tabela 8 registra a % de mortalidade em *Rumex acetosa* em um tratamento de pós-emergência utilizando A), A)+B), A)'+B) e A)'+B)'.
 5

Tabela 8

Formulação	Depois de sete dias	Depois de quatorze dias	Depois de 21 dias
não tratada	0	0	0
Suspensão A) (a,i, 60 g/ha)	35	35	45
Suspensão A) (a,i, 120 g/ha)	80	80	80
Suspensão A) (a,i, 240 g/ha)	85	90	95
Composição A)+B) (a,i, 60 g/ha)	85	85	85
Composição A)+B) (a,i, 120 g/ha)	100	100	100
Composição A)+B) (a,i, 240 g/ha)	100	100	100
Composição A)'+B) (a,i, 237,75 g/ha)	-	0	10
Composição A)'+B) (a,i, 547,5 g/ha)	-	10	15
Composição A)'+B) (a,i, 1095 g/ha)	-	30	40
Composição A)'+B)' (a,i, 237,75 g/ha)	-	5	15
Composição A)'+B)' (a,i, 547,5 g/ha)	-	30	35
Composição A)'+B)' (a,i, 1095 g/ha)	-	35	55

A tabela 9 registra a % de mortalidade em *Allium tuberosum* em um tratamento de pós-emergência utilizando-se A), A)+B), A)'+B) e A)'+B)'.

Tabela 9

Formulação	Depois de sete dias	Depois de quatorze dias	Depois de 21 dias
não tratada	0	0	0
Suspensão A (a,i, 60 g/ha)	0	0	0
Suspensão A (a,i, 120 g/ha)	0	15	15
Suspensão A (a,i, 240 g/ha)	10	10	15
Composição A)+B) (a,i, 60 g/ha)	5	10	10
Composição A)+B) (a,i, 120 g/ha)	10	20	20
Composição A)+B) (a,i, 240 g/ha)	30	30	30
Composição A)'+B) (a,i, 237,75 g/ha)	-	-	-
Composição A)'+B) (a,i, 547,5 g/ha)	-	-	10
Composição A)'+B) (a,i, 1095 g/ha)	-	10	15
Composição A)'+B)' (a,i, 237,75 g/ha)	-	-	5
Composição A)'+B)' (a,i, 547,5 g/ha)	-	5	10
Composição A)'+B)' (a,i, 1095 g/ha)	-	10	20

10

Os resultados obtidos no teste de pós-emergência mostram que a composição A)+B) é mais eficaz sobre *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum*

em termos de mortalidade do que a A) sozinha.

Os resultados obtidos no teste de pós-emergência mostram que a composição A)' + B)' (relação entre o solvente do componente B) e o a.i do componente A) = 4:1) é mais eficaz sobre *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* em termos de mortalidade do que A)' + B) (relação entre o solvente do componente B) e a.i do componente A) = 1:1).

Biomassa

A biomassa, os dados de peso medidos dos arbustos novos com 21 dias após o tratamento de pós-emergência, são registrados na tabela 10.

Tabela 10

	Não tratado	Suspensão A)		
Espécie	Peso (g)	Peso (g) 60 g/ha	Peso (g) 120 g/ha	Peso (g) 240 g/ha
<i>Rumex acetosa</i>	12,66	1,00	0,67	0,53
<i>Allium tuberosum</i>	4,99	4,99	4,64	3,54
	Não tratado	Composição A) + B)		
Espécie	Peso (g)	Peso (g) 60 g/ha	Peso (g) 120 g/ha	Peso (g) 240 g/ha
<i>Rumex acetosa</i>	12,66	0,37	0	0
<i>Allium tuberosum</i>	4,99	4,13	3,81	2,69
	Não tratado	Composição A)' + B)		
Espécie	Peso (g)	Peso (g) 273,8 g/ha	Peso (g) 547,5 g/ha	Peso (g) 1095 g/ha
<i>Rumex acetosa</i>	12,66	8,14	6,6	5,29
<i>Allium tuberosum</i>	4,99	5,05	4,97	4,33

Os resultados obtidos no teste de pós-emergência mostram que a composição de teste A)' + B) é mais eficaz sobre *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* em termos de biomassa do que o A) sozinho.

Fitotoxidez

A fitotoxidez, em termos de clorose, necrose e redução do crescimento, foi observada no 7º, 14º e 21º dias e registrado na tabela 11 em relação a *Rumex acetosa* em um tratamento de pós- emergência, e na tabela 12 em relação a *Allium tuberosum* em um tratamento de pós-emergência.

Nas tabelas 11 e 12, o significado das abreviaturas é como se

segue:

H = redução do crescimento

C = clorose

N = necrose

no = nenhuma fitotoxidez.

Tabela 11

Formulação	Depois de sete dias	Depois de quatorze dias	Depois de 21 dias
Não tratado	não	não	não
Suspensão A (a.i. 60 g/ha)	não	N,C	N,C
Suspensão A (a.i. 120 g/ha)	N	C	C
Suspensão A (a.i. 240 g/ha)	N	N,C	N,C
Composição A)+B) (a.i. 60 g/ha)	N	não	não
Composição A)+B) (a.i. 120 g/ha)	não	não	não
Composição A)+B) (a.i. 240 g/ha)	não	não	não
Composição A)'+B) (a.i. 237,75 g/ha)	H	não	não
Composição A)'+B) (a.i. 547,5 g/ha)	N,H	H	H
Composição A)'+B) (a.i. 1095 g/ha)	N,C,H	não	não
Composição A)'+B)' (a.i. 237,75 g/ha)	não	não	não
Composição A)'+B)' (a.i. 547,5 g/ha)	H	H	H
Composição AY+By(a.i. 1095 g/ha)	C,N,H	C,N,H	C,N,H

Tabela 12

Formulação	Depois de sete dias	Depois de quatorze dias	Depois de 21 dias
Não tratado	não	não	não
Suspensão A (a.i. 60 g/ha)	não	não	não
Suspensão A (a.i. 120 g/ha)	não	não	não
Suspensão A (a.i. 240 g/ha)	N,C,H	H	H
Composição A)+B) (a.i. 60 g/ha)	N,C	N,C	N,C
Composição A)+B) (a.i. 120 g/ha)	N,C	N,C,H	N,C,H
Composição A)+B) (a.i. 240 g/ha)	N,C,H	N,C,H	N,C,H
Composição AY-FB) (a.i. 237,75 g/ha)	não	não	não
Composição A)'+B) (a.i. 547,5 g/ha)	não	não	não
Composição A)'+B) (a.i. 1095 g/ha)	não	N	N
Composição A)'+B)' (a.i. 237,75 g/ha)	não	não	não
Composição A)'+B)' (a.i. 547,5 g/ha)	C	C	C,H
Composição A)'+B)'(a.i. 1095 g/ha)	C	C,N,H	C,N,H

Os resultados registrados nas tabelas 11 e 12 no teste de pós-emergência mostram que as composições A)+B) são mais eficazes em relação a *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* em termos de fitotoxidez do que A) sozinho.

Os resultados da composição A)' + B)' (relação entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) = 4:1) é mais eficaz em relação a *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* em termos de fitotoxidez do que A)' + B) (relação entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) = 1:1).

5 EXEMPLO 17 B

O teste de pré-emergência foi executado de acordo com o seguinte procedimento. As sementes foram colocadas em contato com o solo tratado com a substância de teste. Os vasos foram regados com uma fonte nutriente de água localizada no fundo de cada vaso. As plantas crescerão em
10 vasos plásticos não porosos com um suporte embaixo do vaso. Os vasos eram grandes o suficiente para permitirem o crescimento normal e limitarem a superposição de folhas entre as plantas.

As plantas de controle não tratadas e as plantas tratadas foram mantidas sob as mesmas condições ambientais.

15 Todas as soluções de aspersão foram preparadas com água deionizada no dia da aplicação.

As soluções de teste foram aplicadas por intermédio de equipamento apropriado de aspersão, calibrado para produzir uma produção de 400 l/ha. Os pontos finais eram a avaliação visual da emergência do broto
20 (% de emergência), o peso do arbusto novo 21 dias depois do tratamento (biomassa) e os efeitos prejudiciais visuais avaliados, como clorose, mortalidade, anormalidades de desenvolvimento da planta (fitotoxidez).

Os testes acima foram executados em estufas sob condições climáticas controladas como se segue:

- 25
- temperatura: 22 ± 10 ° C;
 - fotoperíodo: 16h de luz e 8h de escuridão;
 - umidade relativa: $70 \pm 25\%$;
 - intensidade de luz: luminescência de 350 ± 50 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$.

A temperatura, umidade, concentração de dióxido de carbono

e intensidade de luz foram medidos continuamente com um sistema de registro de dados.

As concentrações e formulações testadas do exemplo 17B em relação a *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* são registradas na tabela 13.

5 Tabela 13

Formulação	No. de repetições	No. de plantas/repetição	g de a.s/ha
Suspensão A)	2	10	240
Suspensão A)	2	10	120
Suspensão A)	2	10	60
Composição A)+B)	2	10	240
Composição A)+B)	2	10	120
Composição A)+B)	2	10	60
Controle Não tratado	2	10	0,00

Os resultados do teste de pré-emergência (indicado como % de emergência) são registrados na tabela 14 em relação a *Rumex acetosa* e na tabela 15 em relação a *Allium tuberosum*.

Tabela 14

Formulação	Depois de sete dias	Depois de quatorze dias	Depois de 21 dias
Não tratado	20	35	70
Suspensão A) (a,i, 60 g/ha)	20	20	20
Suspensão A) (a,i, 120 g/ha)	20	20	15
Suspensão A) (a,i, 240 g/ha)	10	10	0
Composição A)+B) (a,i, 60 g/ha)	20	20	7,14
Composição A)+B) (a,i, 120 g/ha)	20	15	7,5
Composição A)+B) (a,i, 240 g/ha)	10	5	0

10 Tabela 15

Formulação	Depois de sete dias	Depois de quatorze dias	Depois de 21 dias
Não tratado	20	40	75
Suspensão A) (a,i, 60 g/ha)	30	40	40
Suspensão A) (a,i, 120 g/ha)	27	35	35
Suspensão A) (a,i, 240 g/ha)	25	34	25
Composição A)+B) (a,i, 60 g/ha)	-	38	24
Composição A)+B) (a,i, 120 g/ha)	-	32	24
Composição A)+B) (a,i, 240 g/ha)	20	20	20

Os resultados obtidos no teste de pré-emergência mostram que a composição A)+B) é mais eficaz em relação a *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* do que A) sozinho.

Biomassa

A biomassa, medida conforme os dados de peso de arbusto novo 21 dias depois do tratamento, é registrada na tabela 16.

Tabela 16

	Não tratado	Suspensão A)		
Espécie	Peso (g)	Peso (g) 60 g/ha	Peso (g) 120 g/ha	Peso (g) 240 g/ha
<i>Rumex acetosa</i>	0,5	0,24	0,16	0
<i>Muni tuberosum</i>	1,28	1,07	0,99	0,82
	Não tratado	Composição A) + B)		
Espécie	Peso (g)	Peso (g) 60 g/ha	Peso (g) 120 g/ha	Peso (g) 240 g/ha
<i>Rumex acetosa</i>	0,5	0,17	0,09	0
<i>Allium tuberosum</i>	1,28	0,92	0,86	0,70

- Os resultados da biomassa no teste de pré-emergência mostram que a composição A)+B) é mais eficaz em relação a *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* do que A).

Fitotoxidez

- A fitotoxidez, avaliada como clorose e necrose, observada após 14 e 21 dias, é registrada na tabela 17 em relação a *Rumex acetosa* e na tabela 18 em relação a *Allium tuberosum*.

Nas tabelas

H = Redução no crescimento

C = Clorose

N = Necrose

- no = Nenhuma fitotoxidez

Tabela 17

Formulação	Depois de 14 dias	Depois de 21 dias
Não tratado	não	não
Suspensão A (a,i, 60 g/ha)	não	não
Suspensão A (a,i, 120 g/ha)	N	N
Suspensão A (a,i, 240 g/ha)	N	N
Composição A)+B) (a,i, 60 g/ha)	N	N
Composição A)+B) (a,i, 120 g/ha)	N	N
Composição A)+B) (a,i, 240 g/ha)	N	N

Tabela 18

Formulação	Depois de 14 dias	Depois de 21 dias
Não tratado	não	não
Suspensão A (a.i, 60 g/ha)	não	não
Suspensão A (a.i, 120 g/ha)	não	não
Suspensão A (a.i, 240 g/ha)	não	não
Composição A)+B) (a.i, 60 g/ha)	N	N
Composição A)+B) (a.i, 120 g/ha)	C ₂ N	C ₂ N
Composição A)+B) (a.i, 240 g/ha)	C ₂ N	C ₂ N

Os resultados obtidos no teste de pré-emergência mostram que a composição A)+B) é mais eficaz em relação a *Rumex acetosa* e *Allium tuberosum* em termos de fitotoxidez do que A) sozinho.

EXEMPLO 18

5 Composições constituídas de microcápsulas contendo bifentrina tendo uma liberação controlada

Etapa a): preparação da suspensão A)

foi preparada de acordo com a etapa a) do exemplo 12.

Etapa b): preparação da composição A)+B)

10 Em 28,6 partes por peso da suspensão A) são adicionadas 1,5 partes por peso da mistura B), obtida na etapa b) do exemplo 9. O teor de ingrediente ativo na mistura [A)+B)]' é 9,5% peso/peso e a relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) é 0,42:1.

15 Da mesma forma, uma mistura de [A)+B)]" é preparada adicionando-se 14,30 partes por peso de B) em 28,6 partes por peso de A). A relação em peso entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A) é 4:1 e o ingrediente ativo é 6,7%, peso/peso.

20 A suspensão A) de cápsulas, as misturas [A)+B)]' e [A)+B)]" foram diluídas em água até uma concentração de 20 mg/litro de ingrediente ativo.

Utilizando-se o procedimento descrito na caracterização e n-hexano como o solvente de extração do a.i., a quantidade de a.i. liberada das microcápsulas é determinada por intermédio de GC-ECD.

Os resultados obtidos são registrados abaixo.

(n.d. significa não detectável)

Solvente de B)/a.i.		-	0,42:1	4:1
Tempo		A)	[A)+B)]'	[A)+B)]"
(h)		(% a.i.)	(% a.i.)	(% a.i.)
5	1	n.d.	19	36
	6	n.d.	26	50
	24	37	92	100

Os resultados mostram que [A)+B)]' e [A)+B)]" são mais efetivos do que A) sozinho.

10 EXEMPLO 19

Testes de eficácia

As composições descritas no exemplo 18 foram testadas em uma família suscetível, utilizando uma torre Potter, conforme descrito na caracterização. Aproximadamente 15 adultos do sexo feminino de Aphis fabae foram colocados em um prato Petri com 6 cm de diâmetro. A suspensão de microcápsulas A) e as microcápsulas [A)+B)]' e [A)+B)]" foram diluídas em água até uma dosagem de aplicação de 3 g de a.i/ha.

Os tratamentos foram executados em uma pressão correspondendo a 2,7 mbar utilizando um volume de solução inseticida = a 1,25 ml. Entre cada tratamento e o seguinte, a torre Potter foi lavada várias vezes com água desmineralizada. A eficácia, em termos de mortalidade de afídeos, foi avaliada depois de 1 hora, 6h, e 24h.

Os resultados são registrados na tabela 19.

Tabela 19

	mortalidade depois de 1 hora (%)	mortalidade depois de 6 horas (%)	mortalidade depois de 24 horas (%)
Não tratado	0	0	0
A)	0	17,24	60,00
[A)+B)]r	53,33	66,67	100,00
[A)+B)]l"	83,87	88,24	100,00

Os resultados mostram que a eficácia das composições [A)+B)]' e [A)+B)]" é maior do que aquela da suspensão A) em cápsula. Especialmente, é evidente que, aumentando-se a quantidade de B) adicionada em A) ([A)+B)]" contra [A)+B)]', a eficácia da formulação microencapsulada é aumentada e isto está de acordo com as avaliações de tempo de liberação registradas na tabela 18.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a modulação da taxa de liberação de ingredientes ativos microencapsulados (a.i.), caracterizado pelo fato de que o ingrediente ativo é pelo menos um produto de proteção de cultivo escolhido de herbicidas, acaricidas, inseticidas, fungicidas, biocidas, plantas e reguladores de crescimento de insetos, antídotos, o método compreendendo as seguintes etapas:

I) preparação de uma suspensão aquosa A) constituída de microcápsulas de pelo menos de um ingrediente ativo,

II) preparação de um líquido emulsificável em água, o componente B), constituído de um solvente do ingrediente ativo, o solvente sendo selecionado daqueles tendo as seguintes características:

- capacidade de solubilizar o ingrediente ativo na temperatura ambiente (25° C) pelo menos em 5%, peso/peso,

- inércia com relação às cascas da cápsula,

- imiscibilidade substancial com água,

e pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativos não iônicos ou de misturas de tensoativos não iônicos com tensoativos aniônicos,

III) água, o componente C), para a diluição do ingrediente ativo até a dosagem de aplicação,

e a mistura de A), B) e C),

em que a taxa de liberação é modificada alterando-se a relação (em peso) entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A),

em que a relação (em peso) entre o solvente do componente B)

e o ingrediente ativo do componente de A) está entre e 0,1:1 e 40:1.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da taxa de liberação ser aumentada aumentando-se a relação entre o solvente do componente de B) e o a.i. do componente A).

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado

pelo fato de A) ser adicionado em B), ou vice-versa, e então é adicionada a água da etapa III).

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato da água da etapa III) ser adicionada no componente A) sozinho e/ou no componente B) sozinho antes da obtenção da mistura dos três componentes.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato da mistura de A)+B) estar na forma de uma suspo-emulsão aquosa, uma suspo-dispersão aquosa ou uma suspo-microemulsão aquosa.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de na etapa II) o componente B) estar na forma de uma emulsão aquosa.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato da relação (em peso) entre o solvente do componente B) e o ingrediente ativo do componente de A) estar entre 0,2:1 e 30:1, de preferência, entre 0,5:1 e 20:1.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato do solvente do componente B) ser escolhido de:

- alquilbenzenos C_9-C_{20} , de preferência, $C_{10}-C_{16}$, e suas misturas, onde a alquila pode ser linear ou ramificada; mais de preferência, nas versões isentas de resíduos de naftaleno.

- alquil ésteres C_1-C_4 de ácidos dicarboxílicos C_3-C_{14} , de preferência, dimetil glutarato, dimetil succinato, dimetil adipato, dimetil sebaçato, diisopropil miristato ou suas misturas, mais de preferência, DBE (mistura contendo 55 - 65% de dimetil glutarato, 15 - 25% de dimetil succinato e 10 - 25% de dimetil adipato);

- alquil ésteres C_3-C_{10} de ácidos carboxílicos ou hidroxiácidos C_3-C_{10} , de preferência 2-etilexil lactato;

- metil ésteres de ácidos graxos saturados ou insaturados C₁₂-C₂₂ ou as suas misturas, de preferência, ácido oleico e ácido linoleico ou as suas misturas, mais de preferência, biodiesel;

5 - alquil ésteres C₇-C₉ de ácido acético, de preferência heptil acetato.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato do componente B) ser uma mistura constituída do solvente com pelo menos 50%, peso/peso, de preferência, com pelo menos 70%, mais de preferência, com pelo menos 80%, e tensoativos não iônicos na
10 parte restante até 100 %, peso/peso, de preferência, em mistura com tensoativos aniônicos.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato dos tensoativos não iônicos serem escolhidos de alquilaril- fenóis, de preferência, etoxilados, mais de preferência, fenóis, álcoois graxos etoxilados,
15 óleo de rícino etoxilado, sorbitan oleato etoxilado, onde as unidades etoxiladas podem estar na faixa de 1-60, de preferência, 5-40;

os tensoativos aniônicos são escolhidos de sulfonatos, sulfo-succinatos, de preferência, dodecilbenzenosulfonatos ou dioctilsulfosuccinato, ainda mais de preferência, como sais, ainda mais de preferência, sais de Ca,
20 Na ou sais de amina.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato das suspensões A) terem uma concentração de ingrediente ativo de 1% até 60%, peso/peso, de preferência, de 2,5% a 55%, mais de preferência, de 5% a 45%.

25 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato das microcápsulas das suspensões A) terem uma casca formada de membrana polimérica insolúvel em água, de preferência, formada de polímeros obtidos através de policondensação, mais de preferência, de polímeros escolhidos de poliamidas, poliésteres, poliuretanas,

poliuréias, ainda mais de preferência, poliuréias.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de do herbicida ser escolhido de dinitroanilinas, cloro-acetamidas, carbamatos e difenil éteres; de preferência, de pendimetalin, trifluralin, alaclor, acetoclor, dimetenamida, metolaclor, petoxamida, pretilaclor, molinato, trialato, EPTC, oxifluorfen, flurocloridona, clomazona, diclobenil; mais de preferência, oxifluorfen.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do acaricida ser escolhido na classe METI, de preferência, fenazaquin e piridaben.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do inseticida ser escolhido de piretróides, neonicotinóides, carbamatos e organofosfatos; de preferência, de bifentrina, α -cipermetrina, cipermetrina, deltametrina, imiprotrina, λ -cialotrina, praletrina, tetrametrina; fosmet, clorpirifos, naled, fenitrothion; imidacloprid; carbofuran, pirimicarb, aldicarb, tiodicarb, carbofuran e propoxur; mais de preferência bifentrina α -cipermetrina, deltametrina e λ -cialotrina.

16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do fungicida ser escolhido das classes de imidazóis, triazóis e anilinopirimidinas; mais de preferência, imazalil, tetraconazol, tebuconazol, propiconazol, pirimetanil.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato do ingrediente ativo na microcápsula estar em mistura com outros ingredientes ativos da mesma classe ou de classes diferentes.

18. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato das microcápsulas serem constituídas de solventes e modificadores de atividade.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 18, caracterizado pelo fato da suspensão A) ser constituída de outros componentes escolhidos de dispersantes, excipientes como espessantes, agentes anti-espumantes, anti-congelantes, anti-mofo, modificadores de atividade.

5 20. Método de acordo com a reivindicação 18 ou 19, caracterizado pelo fato do modificador de atividade ser escolhido de:

- "agentes de proteção", de preferência, furilazol, cloquintocetmexil, no caso de herbicidas;

10 - PBO (piperonil butóxido) como agente sinérgico do ingrediente ativo no caso de inseticidas, fungicidas e herbicidas;

- um feromona sexual, um caïromona, no caso de inseticidas.

21. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato do solvente ser escolhido daqueles do componente B).

22. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

15 I) uma suspensão aquosa A) contendo microcápsulas de pelo menos um ingrediente ativo suspenso em água tendo uma concentração de ingrediente ativo de 1% até 60%, peso/peso, em que o ingrediente ativo é pelo menos um produto de proteção de cultivo escolhido de herbicidas, acaricidas, inseticidas, fungicidas, biocidas, plantas e reguladores de crescimento de
20 insetos, antídotos, produzido pelo método como definido na reivindicação 1:

II) um líquido emulsificável em água, o componente B), constituído de um solvente do ingrediente ativo microcapsulado, o solvente sendo selecionado daqueles tendo as seguintes características:

25 - capacidade de solubilizar o ingrediente ativo na temperatura ambiente (25° C) pelo menos em 5%, peso/peso,

- inércia com relação às cascas da cápsula,

- imiscibilidade substancial com água,

e pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativos não iônicos ou de misturas de tensoativos não iônicos com tensoativos aniônicos,

III) água, o componente C), para a diluição do ingrediente ativo até a dosagem de aplicação,

em que a taxa de liberação é modificada alterando-se a relação (em peso) entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A),

5 em que a relação (em peso) entre o solvente do componente B) e o ingrediente ativo do componente de A) está entre e 0,1:1 e 40:1.

23. Processo para a preparação das composições como definidas na reivindicação 22, caracterizado pelo fato de ser constituído pela:

- adição em separado do componente B) e do componente A)
10 no componente C), de preferência, mantendo-se o componente C) sob agitação até alcançar a concentração do ingrediente ativo correspondente à dosagem agronomicamente eficaz;

ou

- a adição do componente de B) na suspensão A), ou vice-versa, dessa forma obtendo uma mistura A)+B) não diluída e diluindo esta
15 composição com a água (componente C)) até atingir a dosagem de aplicação do ingrediente ativo.

24. Composição de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de compreender:

20 I) uma suspensão aquosa A) contendo microcápsulas de pelo menos um ingrediente ativo suspenso em água tendo uma concentração de ingrediente ativo de 1% até 60%, peso/peso, em que o ingrediente ativo é pelo menos um produto de proteção de cultivo escolhido de herbicidas, acaricidas, inseticidas, fungicidas, biocidas, plantas e reguladores de crescimento de
25 insetos, antídotos,

II) um líquido emulsificável em água, o componente B), constituído de um solvente do ingrediente ativo microcapsulado, o solvente sendo selecionado daqueles tendo as seguintes características:

- capacidade de solubilizar o ingrediente ativo na temperatura

ambiente (25° C) pelo menos em 5%, peso/peso,

- inércia com relação às cascas da cápsula,

- imiscibilidade substancial com água,

e pelo menos um tensoativo, selecionado de tensoativos não

- 5 iônicos ou de misturas de tensoativos não iônicos com tensoativos aniônicos,
em que a taxa de liberação é modificada alterando-se a relação
(em peso) entre o solvente do componente B) e o a.i. do componente A),
quando o III) água, o componente C), é adicionado,
em que a relação (em peso) entre o solvente do componente B)
10 e o ingrediente ativo do componente de A) está entre e 0,1:1 e 40:1.

25. Composições de acordo com a reivindicação 24,
caracterizadas pelo fato de serem formadas por:

A) microcápsulas de poliuréia constituídas de um herbicida, de
preferência, oxifluorfen; e

- 15 B) mistura contendo alquilbenzenos C₉-C₂₀, em que a alquila
pode ser linear ou ramificada, e tensoativos não iônicos, opcionalmente,
tensoativos aniônicos;

- a relação em peso entre o solvente do componente B) e o
ingrediente ativo do componente A) sendo entre 0,1:1 e 1:1, de preferência,
20 entre 0,2:1 e 0,8:1.

26. Composições de acordo com a reivindicação 24,
caracterizadas pelo fato de serem formadas por:

A) suspensão de microcápsulas de poliuréia constituídas de um
inseticida, de preferência, λ-cialotrin;

- 25 B) mistura contendo alquilbenzenos C₉-C₂₀, em que a alquila
pode ser linear ou ramificada e/ou biodiesel, e tensoativos não iônicos,
opcionalmente tensoativos aniônicos;

onde a relação entre o solvente do componente B) e o
ingrediente ativo do componente A) se situa entre 0,2:1 e 6:1, de preferência,

0,5:1 e 4:1, mais de preferência, 0,8:1 e 2:1.

27. Composições de acordo com a reivindicação 25 ou 26, caracterizadas pelo fato de serem diluídas até a dosagem de aplicação do ingrediente ativo.

5 28. Uso das composições como definidas em qualquer uma das reivindicações 22 e 24 a 27, caracterizado pelo fato de ser como herbicidas, inseticidas e fungicidas.