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

(11) PI 0615645-2 B1

(22) Data do Depósito: 31/08/2006

(45) Data de Concessão: 31/01/2017

(54) Título: FORMULAÇÕES FUNGICIDAS SÓLIDAS, SEUS EMPREGOS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, E AGENTE

(51) Int.Cl.: A01N 37/50; A01N 43/653; A01N 47/04; B01J 2/20

(30) Prioridade Unionista: 09/09/2005 DE 10 2005 042 879.7

(73) Titular(es): BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH

(72) Inventor(es): HILMAR WOLF

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FORMULAÇÕES FUNGICIDAS SÓLIDAS, SEUS EMPREGOS E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, E AGENTE".**

A presente invenção refere-se a formulações sólidas (particularmente granulados dispergíveis em água) de misturas de trifloxiestrobina (TFS) com tebuconazol ou tolilfluanida (Euparen M), a um processo para sua preparação, e a seu emprego para aplicação das substâncias- ativas nelas contidas.

A EP-A-083698 divulga misturas de TFS com tebuconazol, entretanto apenas formulações de WG (granulados dispergíveis em água) com um teor de substância ativa de 15% em peso são ensinadas. A preparação de misturas mais concentradas é divulgada apenas na forma de pó ou como concentrado em suspensão.

A preparação de formulações de WG de alta concentração com os coadjuvantes de formulação mencionados no estado da técnica leva a formulações que têm propriedades indesejadas. Assim, o baixo ponto de fusão da mistura de substância ativa leva ao surgimento de quantidades maiores de resíduos úmidos de peneira, que levam, no fornecimento posterior do caldo de borrifo, ao entupimento dos bicos injetores de borrifo. Observou-se então surpreendentemente, que as formulações presentes com elevadas concentrações apresentam propriedades particularmente vantajosas. Assim na sua preparação originam-se apenas quantidades muito pequenas de resíduos de peneira úmidos, que são fáceis de extrudar e possuem estabilidade de suspensão particularmente elevada.

Objeto da invenção são, portanto, composições contendo:

. trifloxiestrobina (componente I)

. pelo menos uma outra substância ativa escolhida a partir de tebuconazol e tolilfluanida (componente II)

. pelo menos um agente dispersante, escolhido do grupo Baykanol ® SL, Reax® 907 e reasc 88B

Nas composições de acordo com a invenção os componentes I e II apresentam-se nas proporções em peso de 1 : 30 até 12 : 1, de preferência 1 : 20 até 5 : 1, particularmente preferido 1 : 15 até 1 : 1. Se a composi-

ção de acordo com a invenção contém tebuconazol e tolilfluanida, então elas juntas valem como componente II.

Os componentes I e II juntos são a seguir denominados substância ativa.

Uma forma de execução preferida da invenção são composições contendo

. 50-75%, de preferência 60-75%, particularmente preferido 65-76% de substância ativa.

. 5-20%, de preferência 10-20%, particularmente preferido 10-15%, pelo menos de um dispersante, escolhido do grupo Baykanol® SL, Reax® 907 e Reax® 88B.

As porcentagens são compreendidas - quando nada mais é indicado - como porcentagem em peso.

Uma forma de execução da invenção ressaltável são aquelas composições, nas quais Baykanol ® SL é empregado como dispersante.

Uma outra forma de execução ressaltável da invenção são aquelas composições nas quais Baykanol® SL é empregado como dispersante e tebuconazol é empregado como componente II.

Uma outra forma de execução ressaltável da invenção são aquelas composições nas quais Baykanol ® SL são empregados como dispersante e tolilfluanida como componente II.

Além disso, observou-se que as composições de acordo com a invenção são preparadas por umedecimento de uma mistura em forma de pó composto das substâncias ativas, seguido de granulação por meio de extrusão de baixa pressão, e os granulados úmidos são em seguida secados. Dispositivos correspondentes para a umectação, extrusão e secagem são conhecidos pelo especialista. Na preparação deve-se prestar atenção, especialmente para que as temperaturas às quais o produto é submetido, em todas as etapas de processo sejam mantidas menores do que 60° C e de preferência menores do que 50°C.

Também esse processo é objeto da invenção.

Finalmente observou-se que as composições de acordo com a

invenção são muito bem apropriadas para aplicação das substâncias agroquímicas contidas na plantas e/ou seu espaço vital. Também este processo é objeto da invenção.

As composições de acordo com a invenção contêm opcionalmente outros coadjuvantes de formulação, por exemplo, opcionalmente materiais dos grupos dos emulsificantes, dos agentes tenso ativos aniônicos ou não-iônicos, do agente inibidor de espuma, dos conservantes, dos antioxidantes, dos corantes e/ou dos materiais preenchedores inertes.

Como agentes tensoativos não-iônicos ou coadjuvantes de dispersão interessam todos os materiais desse tipo, empregáveis usualmente em agentes agroquímicos. De preferência sejam mencionados copolímeros em bloco de óxido de polietileno-óxido de polipropileno, polietilenoglicoléter, além de *álcool polivinílico*, *polivinilpirrolidona*, *polímeros mistos de álcool* polivinílico e polivinilpirrolidona, assim como copolímeros de ácido (met)acrílico e ésteres de ácido (met)acrílico, além disso etoxilato de alquila e etoxilato de alquilarila, que opcionalmente podem ser fosfatados e opcionalmente neutralizados com bases, sendo mencionado como exemplo etoxilato de sorbitol, assim como derivados de polióxi-alquilenoaminas.

Como agentes tensoativos aniônicos interessam normalmente todas as substâncias desse tipo empregáveis nos agentes agroquímicos. São preferidos sais de metal alcalino e sais de metal alcalino-terroso de ácido alquilsulfônico ou ácido alquilarilsulfônico.

Um outro grupo preferido de agentes tenso ativos ou coadjuvantes de dispersão aniônicos são sais de ácidos poliestirenossulfônicos, sais de ácidos polivinilsulfônicos, sais de produtos de condensação de ácido naftalenossulfônico-formaldeído, sais de produtos de condensação de ácidos naftalenossulfônicos, ácidos fenolsulfônicos, e formaldeído assim como sais de ácido ligninossulfônico.

Como materiais inibidores de espuma interessam para este propósito, normalmente, substâncias empregáveis em agentes agroquímicos. São preferidos óleos de silicone e estearato de magnésio.

Como conservantes interessam todas as substâncias desse tipo

empregáveis nos agentes agroquímicos. Como exemplos sejam mencionados Preventol® (fábrica Bayer AG) e Proxel®.

Como antioxidantes interessam todas as substâncias empregáveis em agentes agroquímicos para este propósito. É preferido butilhidroxitolueno.

Como corantes interessam todas as substâncias empregáveis nos agentes agroquímicos para este propósito. Por exemplo, sejam mencionados dióxido de titânio, fuligem colorante, óxido de zinco e pigmentos azuis assim como vermelho permanente FGR.

Como materiais preenchedores inertes interessam todas as substâncias normalmente empregáveis em agentes agroquímicos para este propósito. São preferidas partículas inorgânicas, como carbonatos, silicatos e óxidos, assim como também substâncias orgânicas, como condensados de uréia-formaldeído. Por exemplo, seja mencionado caulim, rutilo, dióxido de silício, os denominados ácidos silícicos altamente dispersos, géis de sílica, assim como silicatos naturais e sintéticos, além de talco.

A quantidade de emprego nas formulações de acordo com a invenção pode variar dentro de um âmbito maior. Ela se ajusta segundo as respectivas substâncias ativas e segundo seu teor nas composições.

Com o auxílio das composições de acordo com a invenção as misturas de substâncias ativas fungicidas podem ser aplicadas de maneira especialmente vantajosa em plantas e/ou seus espaços vitais.

Com o auxílio das composições de acordo com a invenção, todas as plantas e partes de plantas podem ser tratadas. Sob plantas são compreendidas aqui todas as plantas e populações de plantas, tais como: plantas silvestres ou plantas de cultura desejadas e indesejadas (inclusive plantas de cultura que surgem naturalmente). Plantas de cultura podem ser plantas que podem ser obtidas por métodos de cultivo e métodos de otimização, ou por métodos biotecnológicos, ou métodos gentecnológicos, ou combinações desses métodos, inclusive as plantas transgênicas e inclusive os tipos de plantas protegidos ou não, pelo direito de proteção das espécies. Sob partes de plantas devem ser compreendidas todas as partes e órgãos

de plantas acima e abaixo da terra, como brotos, folha, flor e raiz, sendo que, por exemplo, são citados: folhas, agulhas, hastes, troncos, flores, frutos, frutas e sementes assim como raízes, tubérculos e rizomas. Pertencem às partes de plantas também bens de safra, assim como material vegetativo e de geração, por exemplo, alporques, tubérculos, rizomas, estacas e sementes.

Deve ser salientada aqui a eficácia especialmente vantajosa do agente de acordo com a invenção tendo em vista seu emprego em cereais, como por exemplo, trigo, levedo, cevada, esbelta, triticais e centeio, mas também em milho, painço, arroz, beterraba, soja, girassol, batata, algodão, colza, canola, tabaco, beterraba, rações, aspargos, lúpulo, assim como árvores frutíferas (abrangendo como por exemplo maçãs e peras, frutas com caroços como por exemplo pêssego, nectarinas, cerejas, ameixas, e damasco, frutas cítricas como, por exemplo, laranjas, grapefruits, limões galegos, limões, kumquats, tangerinas e satsumas, nozes como, por exemplo, pistaches, amêndoas, nozes e nozes pecan, frutas tropicais como por exemplo, manga, papaia, ananas, tâmaras, e bananas, e uvas) e legumes (abrangendo hortaliças, como por exemplo endívias, alface do campo, funcho, alface e lactuca sativa, acelga, espinafre e chicória, repolhos como por exemplo couve-flor, brócolis, repolho da China, couve galega frisada ou couve rizada, rábano, couve- de- bruxelas, couve roxa, couve branca, e couve lombarda (brassica obracea), frutos como, por exemplo: beringelas, pepinos, pimentões, abóbora, tomates, abobrinha, e milho doce, raízes como por exemplo aipo, nabo branco (brassica rapa), cenoura (Möhren), cenoura (Gelbe rüben), rabanete, rábano, nabo vermelho (beta vulgaris), escorcioneira e aipo, leguminosas como, por exemplo: ervilhas e feijões, bem como, cebolas como, por exemplo, alho- poró, e cebolinhas),

O tratamento de acordo com a invenção, das plantas e partes de plantas, com as composições de acordo com a invenção, ocorre diretamente ou por influência em suas imediações, espaço vital, ou espaço de armazenamento segundo os métodos usuais de tratamento, por exemplo, por imersão, borrifo, vaporização, nebulização, polvilhamento, aplicação e por mate-

rial de disseminação, particularmente em sementes, além de por uma ou mais camadas envoltórias.

As composições de acordo com a invenção possuem propriedades fungicidas muito boas e são empregadas para o combate de fungos fitopatogênicos, como plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetos etc.

Por exemplo, mas de forma não limitante, sejam mencionados alguns patógenos de doenças fungais, que se enquadram sob a denominação acima mencionada:

Doenças causadas por patógenos do verdadeiro míldeo pulverulento, como por exemplo,

Tipos Blumeria, como por exemplo, Blumeria graminis;

Tipos Podosphaera, como por exemplo, Podosphaera leucotricha;

Tipos Sphaerotheca, como por exemplo, sphaerotheca fuliginea;

Tipos Uncinula, como por exemplo, Uncinula necator;

Doenças causadas por patógenos de ferrugem, como por exemplo,

Tipos Gumnosporangium, como por exemplo, Gumnosporangium sabinae

Tipos Hemileia, como por exemplo, Hemileia vastatrix;

Tipos Phakopsora, como por exemplo, Phakopsora pachyrhizi e Phakospsora meibomiae;

Tipos Puccinia, como por exemplo, Puccina recondita ou Puccinia triticina;

Tipos Uromyces, como por exemplo, Uromyces Appendiculatus;

Doenças, causadas por patógenos do grupo dos Oomicetos, como por exemplo:

Tipos Bremia, como por exemplo, Bremia lactucae;

Tipos Peronospora, como por exemplo, Peronospora pisi ou P. brassicae;

Tipos Phytophthora, como por exemplo, Phytophthora infestans;

Tipos Plasmopara, como por exemplo, Plasmopara viticola;

Tipos Pseudoperonospora, como por exemplo, pseudoperonospora humuli ou Pseudoperonospora cubensis;

Tipos Pythium, como por exemplo, Pythium ultimum;

Doença de mancha nas folhas e nuvem nas folhas, causados por exemplo, Tipos Alternaria, como por exemplo, Alternaria solani;

Tipos Cercospora, como por exemplo, Cercospora baticola;

Tipos Cladiosporum, como por exemplo, Cadiosporium cucumerinum;

Tipos Cochliobolus, como por exemplo, Cochliobolus sativus (Forma conídia: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Tipos Colletotrichum, como por exemplo, Colletotrichum lindemuthanium;

Tipos Cycloconium, como por exemplo, Cycloconium oleaginum;

Tipos Diaporthe, como por exemplo, Diaporthe citri;

Tipos Elsinoe, como por exemplo, Elsinoe fawcettii;

Tipos Gloeosporium, como por exemplo, Gloeosporium laeticolor;

Tipos Glomerella, como por exemplo, Glomerella cingulata;

Tipos Guignardia, como por exemplo, Guignardia bidwelli;

Tipos Leptosphaeria, como por exemplo, Leptosphaeria maculans;

Tipos Magnaporthe, como por exemplo, Magnaporthe grisea;

Tipos Mycosphaaerella, como por exemplo, Mycosphaerella graminicola;

Tipos Phaeosphaeria, como por exemplo, Phaeosphaeria nodorum;

Tipos Pyrenophora, como por exemplo, Pyrenophora teres;

Tipos Ramularia, como por exemplo, Ramularia collo-cygni;

Tipos Rhynchosporium, como por exemplo, Rhynchosporium secalis; Tipos Septoria, como por exemplo, Septoria apii;

Tipos Typhula, como por exemplo, Typhula incarnata;

Tipos Venturia, como por exemplo, Venturia inaequalis;

Doenças em raízes e hastes, causadas por exemplo por:

Tipos Corticium, como por exemplo, Corticium graminearum;

Tipos Fusarium, como por exemplo, Fusarium oxysporum;

Tipos Gaeumanomyces, como por exemplo, Gaenomannomyces graminis;

Tipos Rhizoctonia, como por exemplo, Rhizoctonia solani;

Tipos Tapesia, como por exemplo, Tapesia acuformis;

Tipos Thielaviopsis, como por exemplo, Thielaviopsis basicola;

Doenças de espigas e panícula (inclusive espigas de milho), causadas por exemplo

Tipos Alternaria, como por exemplo, Alternaria spp.;

Tipos Aspergillus, como por exemplo, Aspergillus flavus;

Tipos Cladosporium, como por exemplo, Cladosporium spp.;

Tipos Claviceps, como por exemplo, Claviceps purpurea;

Tipos Fusarium, como por exemplo, Fusarium culmorum;

Tipos Gibberella, como por exemplo, Gibberella zeae;

Tipos Monographella, como por exemplo, Monographella nivalis;

Doenças causadas por fungos causadores de ferrugem como por exemplo:

Tipos Sphacelotheca, como por exemplo, Sphacelotheca reiliana;

Tipos Tilletia, como por exemplo, Tilletia caries;

Tipos Urocystis, como por exemplo, Urocystis occulta;

Tipos Ustilago, como por exemplo, Ustilago nuda;

Apodrecimentos da fruta causados por exemplo por:

Tipos Aspergillus, como por exemplo, Aspergillus flavus;

Tipos Botrytis, como por exemplo, Botrytis cinerea;

Tipos Penicillium, como por exemplo, Penicillium expansum;

Tipos Sclerotinia, como por exemplo, Sclerotinia sclerotiorum;

Tipos Verticilium, como por exemplo, Verticilium alboatrum;

Apodrecimentos e debilidades originadas das sementes e do

solo, assim como doenças nos brotos, causadas por exemplo por:

Tipos Fusarium, como por exemplo, Fusarium culmorum;

Tipos Phytophthora, como por exemplo, Phytophthora cactorum;

Tipos Pythium, como por exemplo, Pythium ultimum;

Tipos Rhizoctonia, como por exemplo, Rhizoctonia solani;

Tipos Sclerotium, como por exemplo, Sclerotium rolfsii;

Cancros, vesículas de raiz e vassoura de bruxa, causadas por exemplo, por:

Tipos Nectria, como por exemplo, Nectria galligena;

Debilidades causadas por exemplo, por:

Tipos Monilinia, como por exemplo, Monilinia laxa;

Deformações de folhas, flores e frutos, causadas por exemplo, por

Tipos Taphrina, como por exemplo, Taphrina deformans;

Doenças degenerativas lenhosas de plantas, causadas por exemplo por

Tipos Esca, como por exemplo, Phaemoniella clamydospora;

Doenças das flores e sementes, causadas por exemplo por

Tipos Botrytis, como por exemplo, Botrytis cinerea;

Doenças dos bulbos das plantas, causadas por exemplo por

Tipos Rhizoctonia, como por exemplo, Rhizoctonia solani;

Doenças, causadas por patógenos bacterianos, como por exemplo

Tipos Xanthomonas, como por exemplo, campestris pv. oryzae;

Tipos Pseudomonas, como por exemplo, Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

Tipos Erwinia, como por exemplo, Erwinia amylovora;

De preferência as seguintes doenças podem ser combatidas por feijões de soja:

Fungos em folhas, hastes, vagens e sementes, causados por exemplo por

Alternaria leaf spot (Alternaria spec. atrans tenuissima), Antrac-

nose (Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncaatum), Brown spot (Septoria glycines), Cercospora leaf spot and blight (Cercospora kikuchii), Choanephora leaf blight (Choanephora infundibulifera trispora (Syn.)), dactuliophora leaf spot (Dactuliophora glycines), Downy Mildew (Peronospora manshurica), Drechslera blight (Drechslera glycini), Frogeye Leaf spot (Cercospora sojina), Leptosphaerulina Leaf Spot (Leptosphaerulina trifolii), Phyllostica Leaf Spot (Phyllosticta sojaecola), Powdery Mildew (Microsphaera diffusa), Pyrenochaeta Leaf Spot (Pyrenochaeta glycines), Rhizoctonia Aerial, Foliage, and Web Blight (Rhizoctonia solani), Rust (Phakopsora pachyrhizi), Scab (Sphaceloma glycines), Stemphylium Leaf Blight (Stemphulium botryosum), Target Spot (Corynespora cassiicola)

Doenças fungais em raízes e na base das hastes causadas por, por exemplo

Black Root Rot (Calonectria crotalariae), Charcoal Rot (Macrophomina phaseolina), Fusarium Blight or Wilt, Root Rot, and Pod and Collar Rot (Fusarium oxysporum, Fusarium orthoceras, Fusarium semitectum, Fusarium equiseti), Mycoleptodiscus Root Rot (Mycoleptodiscus terrestris), Neocosmopora (Neocosmopspora vasinfecta), Pod and Stem Blight (Diaporthe phaseolorum), Stem Canker (Diaporthe phaseolorum var. caulivora), Phytophthora Rot (Phytophthora megasperma), Brown Stem Rot (Phialophora gregata), Pythium Rot (Pythium aphanidermatum, Pythium irregulare, Pythium debaryanum, Pythium myruiotylum, Pythium ultimum), Rhizoctonia Root Rot, Stem Decay, and Damping-Off (Rhizoctonia solani), Sclerotinia Stem Decay (Sclerotinia sclerotiorum), Sclerotinia Southern Blight (Sclerotinia rolfsii), Thielaviopsis Root Rot (Thielaviopsis basicola).

Os seguintes exemplos ilustram o objeto da invenção sem limitá-lo.

EXEMPLOS

Em uma série de ensaios, amostras da seguinte composição geral

25 % em peso de trifloxystrobina

50% em peso de tebuconazol

15% em peso de agente dispersante

10% em peso de caulim

são extrudadas em um extrusor de laboratório do tipo Fuji Paudal DG-1 e depois disso testadas comparativamente.

PREPARAÇÃO:

Em uma primeira etapa da preparação, uma mistura em pó da composição acima é preparada por misturação dos componentes de partida e em seguida trituração por jato de ar em um moinho de jato de ar de 20 cm (8 polegadas). Depois disso o pó foi homogeneamente umedecido por adição em porções de água e misturação intensa em um liquidificador Braun. Em pré-ensaios para cada mistura em pó determinou-se a quantidade de água em cuja adição respectivamente foi possível a melhor extrusão. Dependendo do dispersante empregado, a quantidade de água adicionada estava entre 13 e 24 % em peso relativo à quantidade do pó. O pó umedecido é em seguida extrudado por meio do extrusor de laboratório e os granulados úmidos foram secados em um secador de leito fluidizado com ar insuflado a 60°C e cerca de 35°C de ar evacuado, sendo que a temperatura do produto foi de no máximo 40°C. O tempo de secagem varia entre 2 e 12 minutos. O teor residual da água das amostras ficou entre 0,3 e 1,7% e é determinado por meio de perda de peso com uma balança de termoanálise do tipo Mettler LP 16 a 70°C.

VERIFICAÇÃO:

PENEIRAÇÃO ÚMIDA

Foram verificados os resíduos em uma peneira de 150 µm de largura de malha. Os resíduos no peneiramento úmido foram de particular importância na preparação das formulações de WG por extrusão, de substâncias ativas de menor ponto de fusão, já que no processo de extrusão por compactação e carga de temperatura podem surgir partes de produto, que no emprego em água, de acordo com a determinação, não se redispergem nas partículas primárias e levam a entupimentos do filtro de dispositivos usuais na prática agrícola. Como consequência disso, a interrupção do borrifamento e a dispendiosa limpeza do filtro são necessárias. O teste de penei-

ramento úmido é um teste de laboratório, que serve para avaliação das partes não dispersas na formulação. De preferência o resíduo da peneira neste teste deveria ser menor do que 0,05% e particularmente preferido menor do que 0,02%.

Em um béquer de vidro de 2 l com agitador introduz-se 1000 ml de água da bica e adiciona-se sob agitação a 500 rpm por minuto 50 g da formulação de WG. Agita-se por 150 segundos e introduz-se a suspensão em uma peneira com 150 µm de tamanho de malha, enxágüa-se o resíduo no béquer de vidro com um pouco de água da bica e lava-se com um jato de água (mangueira de borracha com diâmetro interno de cerca de 10 mm; vazão de água encanada cerca de 4-5 l/min). Assim o produto fino é enxagüado através da peneira. Após alguns minutos (no máximo dez) de tempo de enxágüe, deixa-se a peneira pingar e converte-se o resíduo da peneira com água desmineralizada em uma cápsula de evaporação previamente pesada e seca-se a 70°C até o peso constante. Após o resfriamento pesa-se e determina-se a fração percentual do resíduo relativa aos 50 g da formulação empregada.

AVALIAÇÃO DA EXTRUDABILIDADE:

A avaliação da extrudabilidade de uma mistura refere-se às observações na preparação da amostra. Na avaliação contam, por exemplo, a escoabilidade do pó umedecido, formação de meadas, decomposição da meada, aquecimento etc. Para uma medição com êxito, a avaliação deve ser "boa" ou pelo menos "satisfatória". "Moderada" significa que a granulação só ocorre insuficientemente e "ruim" significa que a mistura não é extrudável no extrusor do laboratório.

ESTABILIDADE DA SUSPENSÃO:

A estabilidade da suspensão é uma medida para a capacidade de suspensão dos constituintes insolúveis da formulação no caldo de pulverização. Uma boa estabilidade da suspensão assegura a distribuição homogênea do produto e com isso a dosagem homogênea na aplicação. A estabilidade da suspensão deveria ser em geral >/= 75%. Em um cilindro de medição de 250 ml, prepara-se uma suspensão 1% da formulação, sendo que a

quantidade calculada do granulado é introduzida em água, deixa-se repousar por 4 minutos e depois do fechamento do cilindro de medição com uma tampa de borracha, gira-se 180° em 1 minuto, 30 vezes. A tampa de borracha é retirada e a suspensão fica em repouso à temperatura ambiente por exatos 30 minutos. Depois os 9/10 superiores da suspensão são removidos por aspiração e a décima parte inferior é conduzida com água destilada para uma cápsula evaporadora e pesada. O teor da cápsula é secado a 70°C até o peso constante, e assim o precipitado é verificado. O conteúdo da suspensão (estabilidade da suspensão) é calculado pela fórmula:

Teor da suspensão = (100 - precipitado) x 1,11

As porcentagens são compreendidas como porcentagem em peso nas tabelas seguintes, quando nada diferente é indicado.

TABELA 1:

Exemplo n°	Agente dispersante	(%) Adição de água	Avaliação Extrudabilidade	Resíduo do peneiramento úmido em uma peneira de 150 µm (%)
1	Baykanol SL	19	bom	0,010
2	Borrsperse ® NA	21	bom	0,565
3	Tersperse ® 2425	18	bom	0,365
4	Galoryl ® DT 530	14	moderado	0,239
5	Kraftsperse ® DD-5	19	bom-satisfatório	0,072
6	Kraftsperse ® DD-8	18	moderado	0,069
7	Kraftsperse ®DW-5	13	satisfatório-moderado	0,975
8	Kraftsperse ® EDF-450	20	moderado	0,165
9	Morwet ® D 425	13	moderado	0,741

Exemplo nº	Agente dispersante	(%) Adição de água	Avaliação Extrudabilidade	Resíduo do peneiramento úmido em uma peneira de 150 µm (%)
10	Reax ® 88 B	21	satisfatório	0,040
11	Reax ® 907	22	bom	0,033
12	Ufoxane ® 3 A	17	bom-satisfatório	0,291

Os resultados de uma série de ensaios com diversos dispersantes estão resumidos na Tabela 1. As amostras diferenciam-se fortemente tendo em vista os resíduos do peneiramento úmido e a avaliação da extrudabilidade. Apenas os exemplos 1, 10 e 11 satisfazem a exigência de resíduos, de preferência menores do que 0,05%. Apenas os exemplos 1 e 11 apresentam além disso ao mesmo tempo uma "boa" extrudabilidade. Apenas o exemplo 1 apresenta os resíduos de peneiramento úmido particularmente preferidos menores do que 0,02% com concomitante "boa" extrudabilidade.

TABELA 2:

Exemplo Nº	13	14	15	16	17	18	19	20
Receita								
Trifloxiestrobina [%]	6	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Tolilfluanida [%]	65	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	65,2
Kraftsperse ® EDF-350 [%]	15	15	15	15				
Kraftsperse ® EDF-450								
Reax ® 907 [%]					15			
Baykanol ® SL [%]						15	15	10
Geropon ® TA/72 [%]	5	5	5					
Galoryl ® MT 804 [%]				1	1	1	1	1
Pergopak ® M [%]	5			3	3			2
Rhodorsil ® EP 6703 [%]		1	1	1	1			
MgO [%]								1

Exemplo N°	13	14	15	16	17	18	19	20
Celite ® 209 S [%]	4	10,2						
Caulim W [%]			10,2	11,2	11,2	15,2		17,2
Talco Luzenac 2 [%]							15,2	
Soma	100	100	100	100	100	100	100	100
Adição de água durante a preparação [%]	30	25	25	20	20	15	12	25

TABELA 3:

Exemplo N°	13	14	15	16	17	18	19	20
Preparação								
Estabilidade da Suspensão [%]	89	89	90	87	89	93	95	90
Peneiramento úmido 150 µm [%]						0.020	0.010	
2 W/ 54ºC								
Estabilidade da Suspensão [%]	53	27	38	34	87	91	88	72
Peneiramento úmido 150 µm [%]	0.030	21.5	0	0.13	0.12	0.005	0.005	0
4 W / 40ºC								
Estabilidade da Suspensão [%]	24.2	75	67	67	92	93	94	84
Peneiramento úmido 150 µm [%]	0	0	0	0.016	0	0	0	0.023

Na tabela 2 são resumidas diversas formulações de trifloxiestrobina na mistura com tolilfluanida. A preparação ocorre, conforme descrito mais acima, em um extrusor de laboratório do tipo Fuji Paudal DG-1. Na Tabela 3 estão os resultados do teste nas formulações do exemplo com referência à estabilidade da suspensão e resíduos do peneiramento úmido. A realização das verificações ocorreu segundo os métodos descritos mais acima. "Preparação" significa que a verificação foi realizada em um curto espaço de tempo após a preparação (em regra após no máximo cinco dias e

manutenção à temperatura ambiente) das amostras, durante "2W/54°C" e "4W/40°C", significa que as amostras 2 são armazenadas a 54°C ou 4 semanas a 40°C e depois disso foram verificadas. Os resultados das verificações, após o armazenamento por um espaço de tempo relativamente curto a elevadas temperaturas, permitem uma avaliação da estabilidade da formulação após o armazenamento a uma temperatura ambiente usual, por um espaço de tempo maior.

Em composições contendo uma combinação de trifloxiestrobina e tolilfluanida, além dos resíduos da peneira no peneiramento úmido, a estabilidade da suspensão também é problemática. Os resultados indicam que apenas as amostras que foram preparadas com o emprego dos dispersantes Baykanol ® SL e Reax 907 (Exemplos 17-20), têm estabilidade à suspensão e resíduos de peneiramento satisfatório, sobretudo após armazenamento a temperaturas elevadas. Particularmente preferido é Baykanol ® SL.

Kraftsperse ® EDF-350 é um sulfonato de lignina da Firma Westvaco Corp., Charleston Heights, SC, EUA.

Geropon ® TA 72 é um sal de sódio de ácido policarboxílico da Firma Rhodia, Boulogne, França.

Galoryl ® MT 804 é um sal de sódio de ácido di-butil-naftalina-sulfônico da firma Nufarm, Melbourne, Austrália.

Pergopak ® M é uma resina de polimetiluréia da Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA, EUA.

Rhodorsil ® EP 6703 é uma polidimetilsiloxana em amidos da Firma Rhodia, Boulogne, França.

Celite ® 209 S é uma terra diatomácea da Firma Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemanha.

Talco Luzenac 2 é um hidrossilicato de magnésio da Firma Luzenac Europe, Paris, França.

Kaolin W é um hidrossilicato de alumínio da Firma Erbslöh Lohrheim GmbH & Co., KG, Lohrheim, Alemanha.

Kraftsperse ® DD-5, Kraftsperse ® DD-8, Kraftsperse ®DW-8, Kraftsperse ® EDF-450, Reax ® 88B e Reax ® 907 são sulfonatos de lignina

da Firma Westvaco Corp., Charleston Heights, SC, EUA.

Borresperse ® Na e Ufoxane ® 3A são sulfonatos de lignina da Firma Borregaard, Sarpsborg, Noruega.

Morwet ® D 425 é um condensado de formaldeído-ácido naftalenossulfônico, sal de sódio da "Firma Akzo Nobel, Stenungsund, Suécia.

Galoryl ®DT 530 é um condensado de formaldeído - ácido naftalenossulfônico, sal de sódio da Firma Nufarm, Melbourne, Austrália.

Tersperse ® é um condensado de formaldeído-ácido naftalenossulfônico, sal de sódio da Firma Huntsman, The Woodlands, Texas, EUA.

Baykanol ® SL é um sulfonato de alquil - arila da Firma Lanxess, Leverkusen, Alemanha.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulações fungicidas sólidas, caracterizadas pelo fato de que contêm:

(I) trifloxiestrobina;

(II) pelo menos uma outra substância ativa selecionada dentre tebuconazol e tolilfluanida; e

(III) um agente dispersante, que é o produto de reação de formaldeído com sais de sódio de 1,1'-óxibis[metilbenzeno] sulfonatado.

2. Formulações, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que contêm ainda um agente reticulante e uma carga inerte.

3. Formulações, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que contêm outros coadjuvantes de formulação do grupo dos emulsificantes, agentes tensoativos, agentes inibidores de espuma, dos conservantes, dos antioxidantes, dos corantes e/ou das cargas inertes.

4. Formulações, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizadas pelo fato de que contêm pelo menos uma outra substância ativa fungicida.

5. Processo para preparação de uma formulação fungicida sólida, na forma de grânulos dispersáveis em água, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a formulação é preparada por extrusão a baixa pressão a temperaturas abaixo de 60°C.

6. Emprego de uma formulação fungicida sólida, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é para aplicação das substâncias ativas agroquímicas nas plantas e/ou seus ambientes.

7. Agente, caracterizado pelo fato de contém uma formulação fungicida sólida, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, e diluentes e/ou agentes tenso ativos.

8. Emprego de uma formulação fungicida sólida, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que é para o combate de fungos.