



(11) **Número de Publicação:** PT 774896 E

(51) **Classificação Internacional:** (Ed. 6)

A01N025/04 A A01N053/00 B
A01N043/653 B A01N043/40 B
A01N037/26 B B65D065/38 B

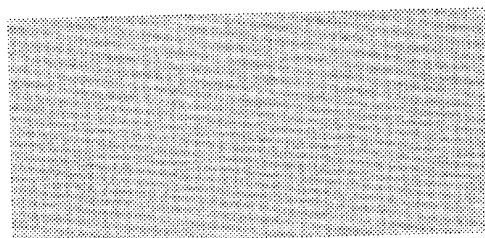
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de depósito: 1995.07.06 (30) Prioridade: 1994.08.03 GB 9415690 1995.05.11 GB 9509559 (43) Data de publicação do pedido: 1997.05.28 (45) Data e BPI da concessão: 2001.09.19	(73) Titular(es): SYNGENTA LIMITED FERNHURST HASLEMERE, SURREY GU27 3JE GB (72) Inventor(es): ROWENA ROSHANTHI LANDHAM GB RUPERT HEINRICH SOHM GB (74) Mandatário(s): JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT
---	--

(54) **Epígrafe:** FORMULAÇÃO EM GEL

(57) **Resumo:**

FORMULAÇÃO EM GEL





DESCRIÇÃO

"FORMULAÇÃO EM GEL"

A presente invenção relaciona-se com um sistema de contenção compreendendo uma formulação em gel dispersável em água contida num saco solúvel em água ou dispersável em água, sendo o referido sistema especialmente útil para a apresentação de agroquímicos.

Na US 5,139,152 está descrita uma formulação compreendendo um material perigoso, um tensoactivo e um agente gelificante. Embora seja desejável preparar formulações à temperatura ambiente, todos os Exemplos da US 5,139,152 se referem a formulações preparadas a temperaturas elevadas. O EP-A-0 347 222 descreve um líquido num envelope de material solúvel em água ou dispersável em água. Na JP 54092630 está descrito uma composição compreendendo sílica coloidal pirogenada, um álcool e um componente volátil. Na JP 62201803 está descrita uma composição herbicida sólida compreendendo um herbicida, um polímero orgânico formador de gel, um agente gelificante, um aditivo orgânico e uma carga.

A presente invenção proporciona um sistema de contenção compreendendo uma formulação em gel dispersável em água contida num saco solúvel em água ou dispersável em água; compreendendo a formulação em gel dispersável em água os componentes:

- a. um agroquímico;
- b. uma carga de partículas inorgânicas com uma área superficial na gama de 10 até 400 m²/g, tendo a superfície da referida carga características hidrófilas, e tendo a referida carga sítios activos capazes de formar ligações hidrogénio com o componente c;



- c. um activador com um grupo polar capaz de interactivar com o componente b para produzir um gel, em que o activador é:
- i. um composto de fórmula $R-G-X$, em que R é hidrogénio, alquilo, alcenilo, alcinilo, fenilo (opcionalmente substituído por alquilo, alcenilo, alcinilo, fenilalcenilo, fenilalcinilo ou fenilalquilo), um resíduo de açúcar ou um produto natural; em que os grupos R anteriormente referidos estão opcionalmente substituídos com CO_2R^1 , O_2CR^1 ou NR^1R^2 ; X é hidrogénio, hidroxilo, alquilo, alcoxi, alcenilo, alcinilo, fenilo, CO_2T^1 ou NR^1R^2 ; os grupos alifáticos e aromáticos de X estão opcionalmente substituídos com CO_2R^1 , O_2CR^1 , NH_2 , NHR^1 ou NR^1R^2 ; R^1 e R^2 são independentemente alquilo, fenilo ou fenilalquilo; T^1 é hidrogénio ou um metal alcalino; ou R é um grupo siloxilalcilenilo substituído; e G é 1-200 grupos alcileniloxi seleccionados independentemente do grupo que compreende: OCH_2CH_2 , $OCH_2CH(CH_3)$ e $OCH(CH_3)CH_2$; ou
 - ii. um composto de fórmula $R^9R^{10}R^{11}R^{12}N^+Y^-$, em que R^9 , R^{10} , R^{11} e R^{12} são, independentemente, alquilo, e Y^- é um anião adequado; e opcionalmente,
- d. um diluente.

A utilização de uma carga de partículas inorgânicas permite que a formulação em gel se disperse bem quando misturada com água.

Grupos polares são, por exemplo, grupos hidroxilo ou alcoxi não-iónicos (tais como alcilenoxi, particularmente etilenoxi ou propilenoxi).

$R-G-X$ é, por exemplo, $R(OCH_2CH_2)_5(OCH(CH_3)CH_2)_3O(OCH_2CH_2)_5X$, $R(OCH_2CH_2)_{13}X$ ou $R(OCH_2CH(CH_3))_{13}(OCH_2CH_2)_{26}X$.



R-G-X pode ser, por exemplo, $R(OCH_2CH_2)_5(OCH(CH_3)CH_2)_{30}(OCH_2CH_2)_5X$, $R(OCH_2CH_2)_{13}X$ ou $R(OCH_2CH(CH_3))_{13}(OCH_2CH_2)_{26}X$.)

É preferido que R seja alquilo, alcenilo, ou fenilo (opcionalmente substituído por fenil(C₂₋₄)alcenilo ou fenil(C₁₋₄)alquilo).

Y⁻ é, por exemplo, cloreto, brometo ou iodeto.

Os grupos alquilo preferencialmente contêm, a não ser que seja afirmado o contrário, desde 1 até 24, especialmente desde 1 até 6, por exemplo desde 1 até 4, átomos de carbono na forma de cadeia linear ou ramificada. Alquilo é, por exemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo ou *n*-butilo.

Os grupos alcenilo e alcinilo preferencialmente contêm desde 6 até 24, especialmente desde 10 até 20, átomos de carbono na forma de cadeia linear ou ramificada. Alcenilo é, por exemplo, linolenilo, linolilo, lisosenoílo, erucilo, palmitoílo, oleílo ou undecenilo.

Um metal alcalino é, por exemplo, sódio ou potássio.

Siloxialcilenilo substituído inclui $(R^7SiO)_2R^8Si(CH_2)_qO(CHR^4)_pX$, em que $(CHR^4)_p$ é CH_2CH_2 , $CH_2CH(CH_3)$ ou $CH(CH_3)CH_2$; e X é como definido acima, R^7 e R^8 são independentemente C₁₋₆ alquilo e q é um número inteiro desde 1 até 10.

Um resíduo de açúcar é preferencialmente um furanosido ou piranosido (tal como sorbose, sorbitose, glucose, frutose ou manose) em que o grupo 6-hidroxilo foi esterificado com um ácido gordo de cadeia longa (tal como o ácido láurico, esteárico, oleico, palmítico, sesquioleico ou octadecenóico) e opcionalmente um ou mais dos outros grupos hidroxilo do açúcar está substituído por G-X, em que X é como definido acima, e G é



1-200 grupos oxialcilenilo seleccionados independentemente do grupo que compreende: OCH_2CH_2 , $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ e $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

Alcilenilo é uma cadeia alquilo que compreende um ou mais grupos metileno (i.e. CH_2). A cadeia alcilenilo está opcionalmente substituída com metilo.

Os activadores de fórmula R-G-X são, por exemplo, comercializados sob os nomes comerciais PLURONIC (da BASF) ou SYNPERONIC PE (da ICI). Os activadores de fórmula R-G-X incluem SOPROPHOR BSU, SYNPERONIC NP15, SYNPERONIC A4, SYNPERONIC NPE 1800, BRIJ 96, SOPROPHOR S25, SOPROPHOR S40, PEG 400, SPAN 20, SPAN 40, SPAN 60, SPAN 65, SPAN 80, SPAN 83 e SPAN 85. Os activadores de fórmula $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{N}^+\text{Y}^-$ incluem ARQUAD 16/50.

O termo agroquímico inclui um princípio activo tal como um herbicida (tal como um 1,1-dióxido de benzo-2,1,3-tiadiazin-4-ona (por exemplo bentazona), um herbicida hormonal (por exemplo um ácido fenoxi alcanóico tal como MCPA, MCPA-tioetilo, diclorprop, 2,4,5-T, MCPB, 2,4-D, 2,4-DB, mecoprop, triclorpir, fluoxipir ou clopiralid ou um seu derivado (por exemplo um seu sal, éster ou amida)), um derivado de 1,3-dimetilpirazole (por exemplo pirazoxifen, pirazolato ou benzofenap), um dinitrofenol ou um seu derivado (por exemplo dinoterb, dinoseb ou o seu éster ou acetato de dinoseb), uma dinitrianilina (por exemplo dinitramina, trifluralin, etalflurolin, pendimetalin ou orialin), uma aril ureia (tal como diuron, flumeturon, metoxuron, neburon, isoproturon, clorotoluron, cloroxuron, linuron, monolinuron, clorbromuron, daimuron ou metabentiazuron), um carbamato de fenilcarbamoíloxifenilo (tal como fenmedifam ou desmedifam), uma 2-fenilpiridazin-3-ona (tal como cloridazon ou norflurazon), um uracilo (tal como lenacil, bromacil ou terbacil), uma triazina (tal como atrazina, simazina, aziprotrina, cianazina, prometrin, dimetametrin, simetrina ou terbutrin), um fosforotioato (tal como piperofos, benzulide ou butamifos), um tiocarbamato (tal como prosulfocarb, cicloato,



vernolato, molinato, tiobencarb, butilato, EPTC, tri-alato, di-alato, esprocarb, tiocarbazil, piridato ou dimepiperato), uma 1,2,4-triazin-5-ona (tal como metamitron ou metribuzin), um ácido benzóico (tal como 2,3,6-TBA, dicamba ou cloramben), uma anilida (tal como pretilaclor, butaclor, alaclor, propaclor, propanil, metazaclor, metolaclor, acetoclor ou dimetaclor), um dihalogenobenzonitrilo (tal como diclobenil, bromoxinil ou ioxinil), um herbicida halogenoalcanóico (tal como dalapon, TCA ou um seu sal), um éter difenílico (tal como lactofen, fluroglicofen ou um seu sal ou éster, nitrofen, bifenox, acifluorfen ou um seu sal ou éster, oxifluorfen, fomesafen, clornitrofen ou clometoxifen), um ariloxifenoxipropionato (tal como diclofop ou um seu éster (tal como o éster metílico), fluazifop ou um seu éster, haloxifop ou um seu éster, quizalofop ou um seu éster ou fenoxaprop ou um seu éster (tal como o éster etílico), uma ciclohexanodiona (tal como aloxidim ou um seu sal, setoxidim, cicloxidim, tralcoxidim ou cletodim), uma sulfonil ureia (tal como clorsulfuron, sulfometuron, metsulfuron ou um seu éster, benzulfuron ou um seu éster (tal como DPX-M6313), clorimuron ou um seu éster (tal como o éster etílico), pirimisulfuron ou um seu éster (tal como o éster metílico), ácido 2-[3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazinil)-3-metilureído-sulfonil]benzóico ou um seu éster (tal como o éster metílico), (DXP-L5300) ou pirazosulfuron), um herbicida imidazolidinona (tal como imazaquin, imazametabenz, imazapir ou imazetapir), um herbicida arilanilida (tal como flamprop ou um seu éster, benzoípropetil ou diflufenican), um herbicida amino ácido (tal como glifosato ou glufosinato ou um seu sal, sulfosato ou bialafos), um herbicida de organoarsénio (tal como metanoarsonato monossódico (MSMA)), um herbicida derivado de amida (tal como napropamida, propizamida, carbetamida, tebutam, bromobutide, isoxaben, naproanilida ou naptalam), um herbicida tricetona (tal como sulcotriona), um herbicida diverso (tal como etofumesato, cinmetilin, difenzoquat ou um seu sal tal como o sal de sulfato de metilo, clomazona, oxadiazon, bromofenoxim, barban, tridifane, flurocloridona, quinclorac, ditipir ou



mefanacet) ou um herbicida de contacto (tal como um herbicida de bupiridílio por exemplo um herbicida em que a entidade activa é paraquat ou diquat)), um insecticida {tal como um piretróide (tal como permetrin, esfenvalerato, deltametrina, cialotrin em particular lamda-cialotrin, bifentrin, fenpropatrin, ciflutrin, teflutrin, piretróides seguros para os peixes por exemplo etofenprox, piretrina natural, tetrametrim, s-bioaletrin, felflutrin, praletrin ou 5-benzil-3-furil-metil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometil)ciclopropano carboxilato), um organofosfato (tal como profenofos, sulprofos, metil paratião, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptonofos, tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fofamidon, malatião, clorpirifos, fosadona, terbufos, fensulfotião, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotiã ou diazinã), um carbamato insecticida (tal como pirimicarb, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfão, bendiocarb, fenobucarb, propoxur ou oxamil), uma benzoíl ureia (tal como triflumuron, ou clorfluazuron), um composto orgânico de estanho (tal como cihexatina, óxido de fenbutatin ou azociclotin), um macrolido insecticida (tal como uma avermectina ou milbemicina, por exemplo abamectina, ivermectina, ou milbemicina), uma hormona ou feromona insecticida, um composto organoclorado (tal como hexacloroto de benzeno, DDT, clordano ou dieldrina), uma amidina insecticida (tal como clordimeform ou amitraz), imidacloprid, cartap, buprofezin, clofentezina, flubenzimina, hexitiazox, tetradifon, um motilicida (tal como dicofol ou propargite), um acaricida (tal como bromopropilato, clorobenzilato) ou um regulador do crescimento de insectos (tal como hidrametilron, ciromazina, metopreno, clorfluazuron ou diflubenzuron)), um fungicida {tal como ácido (RS)-1-aminopropilfosfónico, (RS)-4-(4-clorofenil)-2-fenil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)butironitrilo, (Z)-N-but-2-eniloximetil-2-cloro-2',6'-dietilacetanilida, 1-(2-ciano-2-metoximinoacetil)-3-etil ureia, 4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)pirrole-3-carbonitrilo, 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetil-6-



trifluorometilbenzimidazole-1-sulfonamida, ácido 5-etil-5,8-dihidro-8-oxo(1,3)-dioxol-(4,5-g)quinolino-7-carboxílico, α -[N-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, N-(2-metoxi-5-piridil)ciclopropano carboxamida, alanicarb, aldimorf, ampropilfos, anilazina, azaconazole, BAS 490F, benalaxil, benomil, biloxazol, binapacril, bitertanol, blasticidina S, bromuconazole, bupirimato, butenaclor, butiobato, captafol, captan, carbendazim, cloridrato de carbendazim, carboxin, chinometionato, clorbenztiazona, cloroned, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compostos contendo cobre tais como oxicleto de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, e calda de Bordeaux, cicloheximida, cimoxanil, ciproconazole, ciprodinil, ciprofuram, debacarb, 1,1'-dióxido de dissulfureto de di-2-piridilo, diclofluanid, diclone, diclobutrazol, diclomezina, dicloran, cloreto de didecil dimetil amónio, dietofencarb, difenoconazole, tiofosfato de O,O-di-isopropil-S-benzilo, dimefluazole, dimetconazole, dimetomorf, dimetirimol, diniconazole, dinocap, dipiritiona, ditalinfos, ditianão, dodemorf, dodine, doguadina, edifenfos, epoxiconazole, etaconazole, etirimol, etoxiquin, (Z)-N-benzil-N-([metil(metiltioetilidenoamino-oxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato de etilo, etridiazole, fenaminosulf, fenapanil, fenarimol, fenbuconazole, fenfurão, fempiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fentin, hidróxido de fentin, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, fluoroimida, fluquinconazole, flusilazole, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazole, furametpir, furalaxil, furconazole-cis, guazatina, hexaconazole, hidroxiiisoxazole, himexazole, ICIA5504, imazalil, imibenconazole, ipconazole, iprobenfos, iprodiona, butil carbamato de isopropanilo, isoprotilolano, kasugamicina, mancozeb, maneb, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazole, metfuraxam, metiram, metiram-zinco, metsulfovax, miclobutanil, NTN0301, neoasozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropil, nuarimol, ofurace, compostos de organomercúrio, oxadixil, ácido oxolínico, oxicarboxin, pefurazoato, penconazole, pencicuron, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos



de fósforo, ftalida, polioxina D, poliram, probenazole, procloraz, procimidona, propamocarb, cloridrato de propamocarb, propiconazole, propineb, ácido propiônico, protiocarb, piracarbolid, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrin, compostos de amônio quaternário, quinconazole, quinometionato, quintozene, rabenazole, pentaclorofenato de sódio, estreptomicina, enxofre, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetraconazole, tiabendazole, ticiofen, tifluzamida, 2-(tiocianometiltio)-benzotiazole, tiofanato-metilo, tiram, timibenconazole, tolclofos-metilo, tolilfluanid, sal triacetato de 1,1'-iminodi(octametileno)diguanidina, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, triciclazole, tridemorf, triforine, triflumizole, triticonazole, validamicina A, vapam, vinclozolin, XRD-563, zineb ou ziram} ou um regulador do crescimento de plantas {tal como ácido abscísico, dikegulac, fenpentezol, paclobutrazol, ou uma giberelina (por exemplo GA3, GA4 ou GA7)}. O termo agroquímico inclui um adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração.

É preferido que a carga de partículas inorgânicas seja, por exemplo, uma sílica, preferencialmente uma sílica hidrolizada à chama (isto é sílica coloidal pirogenada).

É preferido que a carga de partículas inorgânicas tenha uma área superficial na gama de 100 até 400, particularmente 100 até 350, especialmente 150 até 300 m²/g.

O diluente é preferencialmente um óleo vegetal ou um seu derivado (tal como oleato de metilo, óleo de soja, óleo de côco ou óleo de girassol), um hidrocarboneto (por exemplo SOLVESSO 150 ou 200) ou seu derivado (por exemplo ciclohexanona), um solvente clorado (tal como um aromático clorado, por exemplo clorotolueno), um óleo parafínico (tal como ISOPAR M), uma pirrolidona (tal como N-metil-2-pirrolidona) ou uma lactona (tal como γ -butirolactona).



Num aspecto a presente invenção proporciona um sistema de contenção tal como aqui descrito anteriormente compreendendo uma formulação em gel compreendendo 1-90% (preferencialmente 10-80%) em peso de um agroquímico, 1-50% (preferencialmente 5-25%) em peso de um activador tendo um grupo polar, 1-20% (preferencialmente 2-10% ou 1-4%) em peso de uma carga de partículas inorgânicas e, opcionalmente 2-80% (preferencialmente 5-50%) em peso de um solvente.

Pode utilizar-se um reómetro Bohlin VOR para medir a elasticidade e viscosidade da formulação em gel em condições de baixa tensão de corte. Aqui aplica-se uma tensão variando sinusoidalmente (a uma frequência de 1 Hz) a uma amostra de uma formulação mantida a 25°C. Observa-se o esforço resultante, que também varia sinusoidalmente com o tempo. A proporção de tensão máxima para esforço máximo é conhecida por módulo complexo (G'). Por utilização do deslocamento do ângulo de fase, δ , entre as formas das ondas de tensão e de esforço o módulo complexo pode ser dividido em dois componentes - o módulo de memória (de elasticidade) (G') e o módulo de atenuação (de viscosidade) (G''). Os módulos de memória e atenuação são uma medida da energia armazenada e da energia perdida respectivamente, num ciclo oscilante. A magnitude relativa dos módulos de atenuação e de memória ($G''/G' = \tan \delta$) fornece informação sobre a elasticidade do gel. Quanto menor o valor de $\tan \delta$ maior o grau de gelificação. Analogamente, os geles são caracterizados pelo seu comportamento não-Newtoniano, apresentando, por exemplo, limites de escoamento e diluição por tensão de corte. Os limites de escoamento podem ser medidos utilizando um Rotovisco Haake RV20 em condições de tensão de corte elevada.

Ainda num aspecto adicional a presente invenção proporciona um sistema de contenção tal como aqui descrito anteriormente compreendendo uma formulação em gel com um módulo de memória (G') na gama de 2-1000 Pa, preferencialmente na gama de 1-200 Pa.



Noutro aspecto a presente invenção proporciona um sistema de contenção tal como aqui descrito anteriormente compreendendo uma formulação em gel tendo um $\text{Tab } \delta$ (razão entre o módulo de atenuação e o módulo de memória) inferior a 1, preferencialmente inferior a 0,5, especialmente inferior a 0,2. (As determinações reológicas são realizadas a uma temperatura de 25°C. As determinações de oscilação são realizadas dentro da região viscoelástica linear tal como determinadas por medições de varrimento de deformação feitas a uma frequência de 1 Hz (6,28 rad/s)).

Para além dos componentes já mencionados, a formulação em gel também pode compreender um adesivo, um agente anti-espuma, um tampão, um desodorizante, um dispersante, um corante, um emético, um emulsionante, um plastificante, um conservante, um odorizante, um perfume, um auxiliar de metabolização ("safener"), um solvente adicional, um agente sinérgico, um espessante ou um agente molhante.

É preferido que o plastificante seja incluído no gel. O plastificante está preferencialmente presente na gama de 0,1 até 5% (especialmente 0,3 até 3%, por exemplo 0,3 até 0,75%) em peso. Plastificantes adequados incluem glicóis por exemplo etileno glicol), glicerina, água, PEG 200 e ftalato de dibutilo.

O saco solúvel em água ou dispersável em água pode ser feito de uma variedade de materiais e materiais preferidos são óxido de polietileno, metil celulose ou, especialmente, álcool polivinílico (PVA). O PVA é geralmente película de poli(acetato de vinilo) parcial ou totalmente alcoolizado ou hidrolisado, por exemplo 40-100%, especialmente 80-100%. É preferido que a película de PVA seja um laminado de duas ou mais espessuras de película, uma película com superfície modificada ou uma película co-extrudida (tal como descrita no WO 94/29188).



O saco solúvel em água ou dispersável em água pode ser formado e cheio utilizando técnicas correntes (tais como termoformação ou formação vertical por enchimento e selagem).

Noutro aspecto o sistema de contenção compreende uma disposição saco-em-saco compreendendo um saco solúvel em água ou dispersável em água contendo um gel da presente invenção e um segundo saco solúvel em água ou dispersável em água contendo também um gel da presente invenção. Esta disposição saco-em-saco pode ser utilizada, por exemplo, para conter um gel da presente invenção compreendendo um fungicida, herbicida ou insecticida no saco interior e um gel da presente invenção compreendendo um adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração no saco exterior.

Num aspecto adicional o sistema de contenção proporciona dois sacos solúveis em água ou dispersáveis em água unidos por uma selagem comum, um contendo um gel da presente invenção compreendendo um fungicida, herbicida ou insecticida e o outro saco contendo um gel da presente invenção compreendendo um adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração.

Noutro aspecto o sistema de contenção compreende uma disposição saco-em-saco compreendendo um primeiro saco solúvel em água ou dispersável em água contendo um gel da presente invenção e um segundo saco solúvel em água ou dispersável em água contendo uma composição agroquímica (tal como um líquido, granulado, pó ou composição em gel compreendendo um fungicida, herbicida, insecticida, adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração).

Num aspecto adicional o sistema de contenção compreende uma disposição saco-em-saco compreendendo um primeiro saco solúvel em água ou dispersável em água contendo uma composição agroquímica (tal como um líquido, granulado, pó ou composição em gel compreendendo um fungicida, herbicida, insecticida,



adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração) e um segundo saco solúvel em água ou dispersável em água contendo um gel da presente invenção.

Noutro aspecto o sistema de contenção proporciona dois sacos solúveis em água ou dispersáveis em água unidos por uma selagem comum, contendo um o gel da presente invenção compreendendo um fungicida, herbicida, insecticida, adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração e contendo o outro saco uma composição agroquímica (tal como um líquido, granulado, pó ou composição em gel compreendendo um fungicida, herbicida, insecticida, adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração).

Ainda noutro aspecto adicional o sistema de contenção compreende uma disposição saco-em-saco compreendendo um primeiro saco solúvel em água ou dispersável em água contendo um gel da presente invenção e um segundo saco solúvel em água ou dispersável em água que rodeia o primeiro saco solúvel em água ou dispersável em água. A vantagem deste sistema é que o segundo saco constitui uma barreira para qualquer matéria que verte do primeiro saco.

Em utilização o sistema de contenção pode ser misturado com água para dar uma solução ou dispersão pulverizável do agroquímico.

A formulação em gel pode ser feita simplesmente por mistura de todos os componentes do gel à temperatura ambiente.

Os Exemplos seguintes ilustram a invenção. SOLVESSO, SOPROPHOR, SYNPERONIC, BRIJ, AEROSIL, ATLOX, RHODAFAC, TURBOCHARGE e TENSIOFIX são marcas comerciais ou nomes comerciais.



EXEMPLO 1

Componente	Quantidade (% p/p)
(A) Fluazifop-P-tilobutilo	62,5 [^]
(B) Oleato de me	até 100
(C) Sílica coloidal pirogenada (área superficial de 200 m ² /g)	2,5
(D) SOPROPHOR BSU	12,0
(E) SOPROPHOR FL	1,5
(F) Etileno glicol	0,8
(G) BRIJ 93	1,0
(H) BRIJ 96	6,0

[^] Quantidade real de princípio activo presente.

Misturou-se (A) e (B) e combinou-se (C) com a mistura resultante utilizando um misturador com tensão de corte elevada. Adicionou-se então (D), (E), (F), (G) e (H) sequencialmente à mistura resultante. A mistura espessou significativamente para dar um gel que era dispersável em água, apresentou boa estabilidade de emulsão e tinha as seguintes características reológicas em condições de tensão de corte elevada:

Viscosidade aparente (mPa, D 300 s⁻¹): 304 a 25°C

Valor de rendimento (Pa, Casson): 6,5

EXEMPLO 2

Misturou-se com tensão de corte elevada sílica em pó (2,5% p/p, sílica coloidal pirogenada com uma área superficial de 200 m²/g) numa mistura de base oleosa compreendendo fluazifop-P-butilo (62,5% p/p, quantidade real do princípio activo presente) e oleato de metilo (para perfazer o componente). Misturou-se então SOPROPHOR BSU (12% p/p) na dispersão. Ocorreu espessamento significativo da formulação.



EXEMPLO 3

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 2, excepto que o solvente oleato de metilo foi substituído por um solvente orgânico aromático (SOLVESSO 200). Obteve-se uma formulação em gel.

EXEMPLO 4

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 2, excepto que se utilizou SYNPERONIC NP15 em vez de SOPROPHOR BSU. Obteve-se uma formulação em gel.

EXEMPLO 5

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 2, excepto que se utilizou SYNPERONIC A4 em vez de SOPROPHOR BSU. Obteve-se uma formulação em gel.

EXEMPLO 6

Misturou-se com tensão de corte elevada sílica em pó (2,5% p/p, sílica coloidal pirogenada com uma área superficial de 200 m²/g) numa mistura de base oleosa compreendendo fluazifop-P-butilo (62,5% p/p, quantidade real do princípio activo presente) e oleato de metilo (para perfazer o componente). Misturou-se então SOPROPHOR BSU (14% p/p) e BRIJ 96 (3% p/p) na dispersão. Ocorreu espessamento significativo da formulação. Combinou-se então um emulsionante aniónico, sal de amina do ácido dodecilbenzeno sulfónico (3% p/p). O gel resultante era dispersável em água e apresentou boa estabilidade da emulsão quando diluído em água (diluição de 5% v/v).

Algum do gel produzido (50 g) foi embalado numa saqueta solúvel em água formada por película de álcool polivinílico,



embalada dentro de um saco de polietileno e armazenada em condições ambientais.

EXEMPLO 7

Dispersou-se com tensão de corte elevada sílica em pó (2,5% p/p, sílica coloidal pirogenada com uma área superficial de 200 m²/g) em fluazifop-P-butilo (62,5% p/p, quantidade real do princípio activo presente) utilizando um misturador com tensão de corte elevada. Combinou-se então na dispersão SYNPERONIC A4 (12% p/p), água (o componente para perfazer) e dodecilbenzenosulfonato de cálcio (70% em *n*-butanol) (3,5% p/p). Ocorreu espessamento significativo.

Algum do gel produzido (50 g) foi embalado numa saqueta solúvel em água formada por película de álcool polivinílico. Após 50 dias de armazenagem em condições ambientais a saqueta não apresentou sinais de derrame ou permeação.

EXEMPLO 8

Componente	Quantidade (% p/p)
(A) Lambda cialotrina	25,5 [^]
(B) Oleato de metilo	até 100
(C) Pó de sílica coloidal priogenada (área superficial de 200 m ² /g)	4,0
(D) SOPROPHOR BSU	4,2
(E) SYNPERONIC A4	0,8
(F) Etileno glicol	0,8
(G) RHODAFAC 2283	3,2

[^] Quantidade real de princípio activo presente.

Misturou-se (A) e (B) e combinou-se (C) com a mistura resultante utilizando um misturador com tensão de corte elevada. Adicionou-se então (D), (E), (F) e (G) sequencialmente à mistura

resultante. A mistura espessou significativamente para dar um gel que era dispersável em água, apresentou boa estabilidade de emulsão e tinha as seguintes características reológicas em condições de baixa tensão de corte:

Módulo complexo G^* : 83 Pa

Módulo de elasticidade G' : 81 Pa

Módulo de viscosidade G'' : 15 Pa

$\tan \delta$: 0,19

EXEMPLO 9

Misturou-se muito bem TURBOCHARGE (disponível de ZENECA Limited; 95% p/p; que compreende tensoactivos não-iónicos num sistema de solventes, tendo os tensoactivos não-iónicos um papel como adjuvantes e como activadores) e sílica em pó (5% p/p, sílica coloidal pirogenada com uma área superficial de 200 m²/g) utilizando um misturador com tensão de corte elevada. Resultou um gel viscoso, tixotrópico com as seguintes características reológicas:

Módulo complexo G^* : 40 Pa

Módulo de elasticidade G' : 39 Pa

Módulo de viscosidade G'' : 12 Pa

$\tan \delta$: 0,31

EXEMPLO 10

Componente	Quantidade (% p/p)
(A) Acetoclor	75,0 [^]
(B) Sílica AEROSIL COK 84	2,5
(C) Polietileno glicol (PM 400)	8,0
(D) SYNPERONIC NPE 180	6,0
(E) Dodecilbenzenossulfonato de cálcio (70% em <i>n</i> -butanol)	2,0

[^] Quantidade real de princípio activo presente.



Misturou-se (A) e (B) utilizando um misturador com tensão de corte elevada. Adicionou-se então (C), (D) e (E) à dispersão resultante e a mistura foi misturada com tensão de corte elevada. O gel resultante era dispersável em água, apresentou boa estabilidade de emulsão e tinha as seguintes características reológicas (baixa tensão de corte):

Módulo complexo G^* : 82 Pa

Módulo de elasticidade G' : 81 Pa

Módulo de viscosidade G'' : 13 Pa

Tan δ : 0,16

EXEMPLO 11

Componente	Quantidade (% p/p)
(A) Tralcoxidim	10,0 [^]
(B) ATLOX 4848	5,0
(C) ATLOX 4849	2,0
(D) Etileno glicol	1,0
(E) Sílica AEROSIL A200	2,5
(F) Monoclorotolueno	50,0
(G) SOLVESSO 150	até 100

[^] Quantidade real de princípio activo presente.

Os componentes foram misturados utilizando um misturador com tensão de corte elevada para produzir um gel que era dispersável em água, apresentou boa estabilidade de emulsão e tinha as seguintes características reológicas:

Módulo complexo G^* : 30 Pa

Módulo de elasticidade G' : 30 Pa

Módulo de viscosidade G'' : 1,4 Pa

Tan δ : 0,5



EXEMPLO 12

Componente	Quantidade (% p/p)
(A) Hexaconazole	20,0 [^]
(B) Sílica AEROSIL A200	4,5
(C) SYNPERONIC NP15	12,0
(D) Etileno glicol	1,0
(E) Dodecilbenzenossulfonato de cálcio (70% em n-butanol	1,0
(G) Ciclohexanona	até 100

[^] Quantidade real de princípio activo presente.

Os componentes foram misturados utilizando um misturador com tensão de corte elevada para produzir um gel que era dispersável em água, apresentou boa estabilidade de emulsão e tinha as seguintes características reológicas:

Módulo complexo G^* : 22 Pa

Módulo de elasticidade G' : 22 Pa

Módulo de viscosidade G'' : 4 Pa

Tan δ : 0,18

EXEMPLO 13

A Tabela seguinte demonstra a necessidade de se ter tanto um activador como uma sílica presentes de forma a se obter uma formulação gelificada.

Formulação	G^* (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Tan δ
A	0,72	0,07	0,71	9,86
B	1,03	0,41	0,95	2,29
C	169	168	15,7	0,09



Componentes da formulação A (% p/p): 62,5 de fluazifop-P-butilo (quantidade real de princípio activo presente); 2,5 de sílica AEROSIL A200; e oleato de metilo para 100.

Componentes da formulação B (% p/p): 62,5 de fluazifop-P-butilo (quantidade real de princípio activo presente); 13,0 de SOPROPHOR BSU; e oleato de metilo para 100.

Componentes da formulação C (% p/p): 62,5 de fluazifop-P-butilo (quantidade real de princípio activo presente); 2,5 de sílica AEROSIL A200; 13,0 de SOPROPHOR BSU; e oleato de metilo para 100.

As formulações A, B e C foram preparadas por mistura dos componentes utilizando um misturador com tensão de corte elevada.

EXEMPLO 14

Componente	Quantidade (% p/p)
(A) Fluazifop-P-butilo	62,5 [^]
(B) Sílica em pó AEROSIL A200	2,0
(C) BRIJ 96	1,0
(D) SYNPERONIC A4	3,0
(E) TENSIOFIX HVO 90	5,0
(F) Etileno glicol	1,0
(G) SOPROPHOR 4D384	1,5
(H) AEROSOL OT-B	2,5
(I) Óleo de colza metilado	para 100

[^] Quantidade real de princípio activo presente.

Adicionou-se (B) a uma mistura de (A) e (I) e a mistura resultante foi misturada com tensão de corte elevada até estar isenta de aglomerados. Adicionou-se então (C), (D), (E) e (F) e a mistura foi misturada com tensão de corte elevada. Ocorreu

espassamento significativo da mistura. Finalmente adicionou-se (G) e (H) e a mistura foi misturada com tensão de corte elevada até se obter um gel homogéneo. O gel resultante tinha as seguintes características reológicas:

Módulo complexo G^* : 57 Pa

Módulo de elasticidade G' : 56 Pa

Módulo de viscosidade G'' : 9,8 Pa

Tan δ : 0,17

EXEMPLO 15

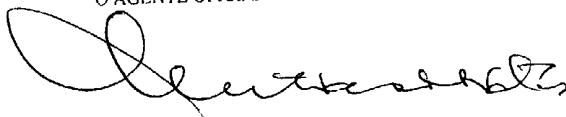
Repetiu-se o procedimento do Exemplo 2, excepto que se utilizou ARQUAD 16/59 [brometo de cetil trimetilamónio (50% em álcool isopropílico)] em vez de SOPROPHOR BSU. Obteve-se uma formulação em gel.

EXEMPLO 16

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 2, excepto que se utilizou água em vez de SOPROPHOR BSU. Obteve-se uma formulação em gel.

Lisboa, 24 de Setembro de 2001

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de contenção compreendendo uma formulação em gel dispersável em água contida num saco solúvel em água ou dispersável em água; compreendendo a formulação em gel dispersável em água os componentes:
 - a. um agroquímico;
 - b. uma carga de partículas inorgânicas com uma área superficial na gama de 10 até 400 m²/g, tendo a superfície da referida carga características hidrófilas, e tendo a referida carga sítios activos capazes de formar ligações hidrogénio com o componente c;
 - c. um activador com um grupo polar capaz de interaccionar com o componente b para produzir um gel, em que o activador é:
 - i. um composto de fórmula R-G-X, em que R é hidrogénio, alquilo, alcenilo, alcinilo, fenilo (opcionalmente substituído por alquilo, alcenilo, alcinilo, fenilalcenilo, fenilalcinilo ou fenilalquilo), um resíduo de açúcar ou um produto natural; em que os grupos R anteriormente referidos estão opcionalmente substituídos com CO₂R¹, O₂CR¹ ou NR¹R²; X é hidrogénio, hidroxilo, alquilo, alcoxi, alcenilo, alcinilo, fenilo, CO₂T¹ ou NR¹R²; os grupos alifáticos e aromáticos de X estão opcionalmente substituídos com CO₂R¹, O₂CR¹, NH₂, NHR¹ ou NR¹R²; R¹ e R² são independentemente alquilo, fenilo ou fenilalquilo; T¹ é hidrogénio ou um metal alcalino; ou R é um grupo siloxilalcilenilo substituído; e G é 1-200 grupos alcileniloxi seleccionados independentemente do grupo que

compreende: OCH_2CH_2 , $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ e $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; ou

- ii. um composto de fórmula $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{N}^+\text{Y}^-$, em que R^9 , R^{10} , R^{11} e R^{12} são, independentemente, alquilo, e Y^- é um anião adequado; e opcionalmente,

d. um diluente.

2. Sistema de contenção de acordo com a reivindicação 1 em que a carga de partículas inorgânicas é sílica coloidal pirogenada.
3. Sistema de contenção de acordo com a reivindicação 1 ou 2 em que a área superficial da carga de partículas inorgânicas está na gama de 100 até 400 m^2/g .
4. Sistema de contenção de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3 em que o agroquímico é um fungicida, herbicida, insecticida, adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração.
5. Sistema de contenção proporcionando dois sacos solúveis em água ou dispersáveis em água unidos por uma selagem comum, contendo um saco uma formulação em gel dispersável em água de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 4 que compreende um fungicida, um herbicida ou insecticida, contendo o outro saco uma formulação em gel dispersável em água de acordo com as reivindicações 1, 2, 3 ou 4 que compreende um adjuvante, agente sinérgico ou agente de penetração.

Lisboa, 24 de Setembro de 2001
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

