



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

(21) **PI0709195-8 A2**

(22) Data de Depósito: 26/03/2007
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



(51) *Int.Cl.:*
A61K 9/14 2006.01

(54) Título: **GRÂNULO DISSEMINADO OU ESPALHADO SECO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO E MÉTODO DE FORNECIMENTO DE UM AGENTE QUÍMICO ATIVO A UM SÍTIO A SER TRATADO**

(57) Resumo: GRÂNULO DISSEMINADO OU ESPALHADO SECO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO E MÉTODO DE FORNECIMENTO DE UM AGENTE QUÍMICO ATIVO A UM SÍTIO A SER TRATADO. Um grânulo disseminado ou espalhável seco tendo uma composição aplicada compreendendo um agente químico ativo capaz de formar uma microemulsão na diluição com água.

(30) Prioridade Unionista: 27/03/2006 US 60/786,265

(73) Titular(es): Syngenta Participations AG

(72) Inventor(es): Randall C. Cush

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007064907 de 26/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/112339 de 04/10/2007

02008 0145+88
25/11/08

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**GRÂNULO DISSEMINADO OU ESPALHADO SECO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO E MÉTODO DE FORNECIMENTO DE UM AGENTE QUÍMICO ATIVO A UM SÍTIO A SER TRATADO**".

5 Esta invenção refere-se a composições de grânulo disseminadas ou espalháveis secas; e a seu uso como veículos de agentes químicos ativos, tais como herbicidas, inseticidas e outros pesticidas; e a métodos para a preparação e uso das ditas composições. Mais especificamente, a tecnologia refere-se a uma formulação para o uso na forma de grânulos secos e métodos de preparação da mesma, e a ainda mais especificamente para seu uso no fornecimento disseminado ou espalhável de agentes químicos ativos a solo e/ou vegetação.

Antecedentes da Invenção

15 Um pesticida é um material bioativo que destrói ou inibe a ação de pestes de planta ou de animal. O termo geral pesticida inclui inseticidas, herbicidas, fungicidas, reguladores de crescimento de planta, rodenticidas e miticidas.

20 Pesticidas são amplamente usados no solo e são aplicados à folha a plantas desejadas, tais como ornamentais, plantas de desenvolvimento para alimento e fibra e turfa, para o controle de ervas daninhas, insetos e doença. Tipicamente, pesticidas são formulados em formas convencionais tais como poeiras, grânulos, pós molháveis e emulsões usando-se técnicas bem conhecidas na técnica. Um meio preferido de aplicação de pesticidas tanto para consumidores quanto aplicadores profissionais são grânulos secos para o uso no fornecimento disseminado dos pesticidas.

25 Pesticidas granulares são produtos comerciais importantes por causa de sua capacidade de eliminar vegetação, doenças, insetos indesejáveis e semelhantes e sua facilidade de aplicação, ou por meio manual ou mecânico. O pesticida granular pode ser um pesticida aplicado a um material inerte, como argila ou espiga de milho moída, ou pode ser uma combinação de fertilizante/pesticida, em que o pesticida é aplicado a um material fertilizante.

Em uma forma granular, um pesticida é impregnado em ou é absorvida sobre um material inerte ou um material fertilizante. O produto de pesticida granular é aplicado a solo e/ou vegetação por espalhamento direto de grânulos de pesticida sobre o solo e/ou vegetação a uma taxa de dosagem adequada.

Os grânulos secos da presente invenção são aqueles grânulos que podem ser aplicados com um espalhador a seco ou manualmente a uma área alvo e quando expostos à água via, por exemplo, chuva ou irrigação, que permitem que material pesticida migre ulteriormente de novo do veículo.

Os grânulos da presente invenção incluem veículos inertes que não se desintegram prontamente na irrigação. A fim de facilitar o espalhamento do pesticida, grânulos da presente invenção podem também ser preparados de modo a prontamente se desintegrar quando expostos à água e espalham assim aumentando a área afetada pelo pesticida. Esses grânulos são frequentemente preparados a partir de poeira de madeira, composições de terra de diatomácea ou componentes minerais, tal como calcário ou dolomita, e podem conter tensoativos e/ou aglutinantes para auxiliar na desintegração e dispersão dos grânulos quando expostos à água. Grânulos para fornecimento de pesticidas também incluem fertilizantes impregnados com um pesticida.

Microemulsões, uma outra formulação convencional para os agentes químicos ativos, são uma subclasse de emulsões e são uma dispersão termodinamicamente estável de uma fase líquida para dentro de uma outra, são estabilizados por uma película interfacial ou tensoativo. Microemulsões são tipicamente soluções claras e contêm gotículas de emulsão tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 0,01 a 0,1 micra. Essas formulações tipicamente contêm uma fase oleosa compreendendo pelo menos um ingrediente pesticidamente ativo e emulsificadores. Pesticidas substancialmente insolúveis em água que são líquidos à temperatura ambiente podem ser dispersos quando eles estão em água. Quando os ingredientes ativos são sólidos ou de alta viscosidade, solventes orgânicos imiscíveis em água podem ser usados para dissolvê-los. Tipicamente, a quantidade de

emulsificadores necessários em uma microemulsão é mais alta do que aquela em uma emulsão. Concentrados microemulsificáveis contêm níveis altos de ingredientes ativos e emulsificador e na diluição em água formam composições contendo gotículas de emulsão tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 0,01 a 0,1 micra. Um ou mais emulsificadores podem ser usados na preparação de concentrados microemulsificáveis da presente invenção. Os concentrados podem compreender um único tensoativo, por exemplo, um tensoativo não-iônico tal como um produto de condensação de óleo de rícino e um óxido de poliC₂₋₄ alquileno. Combinações de tensoativos não-iônicos fortemente hidrofóbicos (de preferência aqueles tendo um equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) > 13) e tensoativos aniônicos hidrofóbicos são também emulsificadores preferidos para as microemulsões e concentrados microemulsificáveis.

Microemulsões e concentrados microemulsificáveis são bem conhecidos na técnica como mostrados por, por exemplo, Pedido de Patente Européia No. EP 160 182 A2; as patentes U.S. nos. 4.870.103; 4.904.695; 4.954.338; 4.973.352; 5.242.907; 5.317.042; 5.326.789; 5.334.585; Publicações de Pedidos de Patentes US Nos. 2003/087764, 2004/0132621 e 2005/0043182; Publicação de PCT WO 99/65300 e WO 02/45507.

Os pesticidas granulares da presente invenção compreendem um pesticida ou mistura de pesticidas combinadas em, absorvidas, impregnadas ou revestidas sobre um substrato sólido. O substrato sólido pode ser um material inerte, por exemplo, argila, e/ou um material fertilizante, por exemplo, uréia/formaldeído, cloreto de potássio, compostos de amônio, compostos de fósforo, enxofre, nutrientes de planta e micronutrientes similares, e misturas e suas combinações, ambos materiais orgânicos ou inorgânicos de ocorrência natural quanto sintéticos.

Uma fração importante de uma formulação de grânulo disseminada inclui a liberação e a cobertura do(s) agente(s) químico(s) ativo(s) ao solo circunvizinho do solo depois da aplicação do grânulo. Dois mecanismos para a liberação do(s) agente(s) químico(s) ativo(s) contido(s) no ou sobre o veículo de grânulo é: (1) abrasão do material pesticidamente ativo a partir do

veículo, ou alternativamente, (2) os desintegrantes de veículo granulares que levam o material pesticidamente ativo na proximidade da origem do grânulo. Nos mecanismos acima mencionados, o material pesticidamente ativo é movido do local do grânulo pela força dinâmica da passagem de água do local do grânulo. Uma desvantagem para esses mecanismos é que os materiais pesticidamente ativos que são substancialmente insolúveis em água não prontamente se associam à passagem de água.

Um problema comum associado a grânulos conhecidos é a incapacidade do(s) agente(s) químico(s) ativo(s) de deixar o grânulo. A incapacidade de deixar o veículo é comum quando o(s) agente(s) químico(s) ativo(s) absorve demasiadamente e profundamente para dentro do veículo inerte, ou o(s) agente(s) químico(s) ativo(s) é(são) demasiadamente e firmemente aderido(s) ao veículo inerte.

Métodos conhecidos de aumento da cobertura de um material pesticidamente ativo para a área circunvizinha do grânulo incluem o uso de um grânulo dispersável que rompe na exposição à água para cobrir uma área de superfície maior, desse modo aperfeiçoando distribuição do(s) agente(s) químico(s) ativo(s) sobre uma área especificada. Enquanto esses grânulos aperfeiçoam a área da cobertura de agente químico ativo, não aumenta a capacidade do agente químico ativo de migrar ulteriormente a partir do limite externo do veículo granular. Exemplos de grânulos dispersáveis secos são providos nas patentes U.S. nos. 6.231.660; 6.375.969; 6.416.775 e 6.613.138.

Seria vantajoso criar uma formulação granular contendo um material pesticidamente ativo que prontamente se associaria a migração de água, desse modo aumentando a cobertura do material pesticidamente ativo no solo. A presente invenção combina os métodos de formulação conhecidos de microemulsões e grânulos de semeadura disseminados secos para realizar esse objetivo.

30 Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a uma formulação granular com atividade biológica aumentada. As composições granulares da presente in-

venção são obtidas por revestimento, absorção ou impregnação de um material de veículo de uma formulação de concentrado microemulsificável contendo pelo menos um agente químico ativo, em que a formulação é capaz de formar uma microemulsão quando diluída em água. A formulação granular é uma composição seca que pode ser aplicada a solo e/ou vegetação por aplicação por espalhamento ou disseminada. Na aplicação e irrigação ou aquecimento subsequente o agente químico ativo se associa à água e prontamente permite o agente químico ativo para espalhar ao local envolvente. Essa associação permite que o agente químico ativo seja transportado com a passagem de água, desse modo aumentando a cobertura do agente químico ativo.

Descrição Detalhada das Concretizações Preferidas

A presente invenção refere-se a uma formulação granular com atividade biológica aumentada. As composições granulares da presente invenção são obtidas por revestimento, absorção, ou impregnação do material de veículo com um concentrado microemulsificável compreendendo pelo menos um agente químico ativo insolúvel em água. A tecnologia ulteriormente refere-se a um método para a produção e uso da formulação granular.

Nesse relatório, pretende-se que o termo "agente químico ativo" cubra materiais pesticidamente ativos bem como materiais que são aplicados a uma planta ou um seu local para alcançar um efeito benéfico. Os agentes incluem, por exemplo, herbicidas, bactericidas, fungicidas, inseticidas, miticidas, acaricidas, molusticidas, nematocidas, reguladores de crescimento de planta e reguladores de crescimento de inseto. No caso de plantas, as pestes serão ervas daninhas ou outra vegetação indesejável em um local particular. Organismos inferiores são também incluídos dentro do escopo da invenção, particularmente onde eles são nocivos em um local particular, tais como fungos, algas e outros microorganismos. O termo materiais pesticidamente ativos e pesticidas incluirão substâncias que controlam tais pestes, isto é, substâncias que destroem a peste e/ou substâncias que param a peste de se multiplicar ou se reproduzir.

As formulações concentradas microemulsificáveis da presente

invenção que são capazes de formar uma microemulsão quando diluídas em água compreendem emulsificadores e agentes químicos ativos. As formulações são aplicadas a um veículo de grânulo para o uso como um grânulo disseminado seco. Como usado aqui, o termo "concentrado microemulsificável" inclui concentrados dos agentes químicos ativos que, na diluição em água, formam formulações opticamente transparentes tendo um tamanho médio de gotícula de emulsão de entre 0,01 e 0,1 micron, ainda que a emulsão formasse na diluição não for termodinamicamente estável. Para a finalidade dessa invenção, o termo "oticamente transparente" é definido como composições tendo nenhuma ou quase nenhuma atenuação de luz transmitida, de preferência uma falta completa de qualquer não uniformidade quando vista em massa, em garrafas ou tubos de teste, por forte luz transmitida. Isso inclui microemulsões que podem aparecer levemente enevoada devido à presença de gotículas de emulsão tendo um tamanho de gotícula de emulsão no limite de tamanho superior das faixas descritas.

Os termos "insolúvel em água" e "substancialmente insolúvel em água" como usados aqui significam que para todas as finalidades práticas, a solubilidade do composto em água é suficiente para produzir o composto praticamente usável em uma formulação de uso final sem alguma modificação ou para aumentar sua solubilidade ou dispersabilidade em água.

Agentes químicos ativos substancialmente insolúveis em água, tais como pesticidas, que são líquidos à temperatura ambiente podem ser dispersos com emulsificadores sozinhos em água em a necessidade de um solvente. No evento de que o ingrediente pesticidamente ativo substancialmente insolúvel em água é um líquido de alta viscosidade ou um sólido, solventes podem ser usados para dissolver o ingrediente pesticidamente ativo substancialmente insolúvel em água e formam um líquido de baixa viscosidade. Solventes adequados podem ser determinados por aquele versado na técnica e incluem solventes imiscíveis em água e miscíveis em água.

Solventes imiscíveis em água em que os agentes químicos ativos podem ser dissolvidos incluem hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos tais como hexano, cicloexano, benzeno, tolueno, xileno, óleo mineral ou que-

rosene, misturas ou naftalenos substituídos, misturas de aromáticos mono- e polialquiladas comercialmente disponíveis sob as marcas registradas SOL-
VESSO[®], ISOPAR[®], SHELLSOL[®], PETROL SPEZIAL[®] e AROMATIC[®], hidro-
carbonetos halogenados tais como cloreto de metileno, clorofórmio e o-
diclorobenzeno; ftalatos, tal como dibutil ftalato ou dioctil ftalato; éteres e és-
teres, tais como éter de monometila ou monoetila de etileno glicol, ésteres
de ácido graxo; lactonas tal como butirolactona; cetonas, tal como cicloexa-
nona; álcoois superiores tais como hexanol e octanol; óleos de planta tais
como óleo de rícino, óleo de soja, óleo de rama de algodão e seus ésteres
de metila possíveis; bem como óleo de soja ou óleo de coco epoxidado. Sol-
ventes imiscíveis em água preferidos são hidrocarbonetos alifáticos e aromá-
ticos, ésteres à base de petróleo, ésteres de ácido graxo (por exemplo,
WITCONOL 2309), monometiléter de dipropilenoglicol (por exemplo, DO-
WANOL DPM) e óleo de rícino.

Solventes de éster de alcenoato de alquila adequados incluem
os C₆-C₁₃ alquila C₁₋₄ alcenoatos tais como os formatos acetatos propanoa-
tos e butanoatos de oxo-hexila, oxo-heptila, oxo-octila, oxo-nonila, oxo-
decila, oxo-dodecila e oxo-tridecila; de preferência os acetatos de C₆-C₁₃
alquila. Esses materiais estão em geral comercialmente disponíveis ou po-
dem ser produzidos por aqueles de habilidade normal na técnica. Numero-
sos acetato de alquila expostos acima estão comercialmente disponíveis.
Acetatos de C₆-C₁₃ alquila particularmente vantajosos estão disponíveis da
Exxon Mobil Corporation sob a marca registrada geral "EXXATE".

Álcoois poliídricos adequados e condensados de álcool poliídrico
incluem propileno glicol; dipropileno glicol; poliC₂₋₆ alquilenos glicóis e deriva-
dos de preferência poli-(C₂₋₆ alquilenos) glicol e derivados tais como polipropi-
leno glicol [M.W. 2000-4000], polioxietileno polioxipropileno glicóis, polioxi-
propileno polioxietileno glicóis, dietilenoglicol, polietileno glicol [M.W. 200-
4000 amu], metóxi polietileno glicóis 350, 550, 750, 2000, 5000,; glicerol;
glicerol etoxilado; glicerol propoxilado; álcoois de açúcar e seus derivados
alcoxilados tais como xilitol, manitol, sorbitol, sorbitol etoxilado, hidroxipropil
sorbitol; hexileno glicol (2-metil-2,4-pentanodiol); 1,3-butileno glicol; 1,2,6-

hexanotriol; etoexadiol USP (2-etil-1,3-hexanodiol); C₁₅-C₁₈ vicinal glicol e derivados de polioxipropileno de trimetilolpropano e, cadeia curta até 7 carbonos, de preferência até 4 carbonos de glicóis alifáticos, e glicerina.

5 Solventes imiscíveis em água particularmente adequados incluem em ésteres de metila de ácidos graxos derivados de gorduras e óleos tais como oleato de metila, n-octanol, fosfatos de alquila tais como fosfato de tri-n-butila, propileno carbonato e solventes isoparafínicos.

10 Solventes miscíveis em água tais como álcool de tetraidrofurfurila, gama-butirolactona, N-metil-2-pirrolidona, tetrametiluréia, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilacetamida e dimetilformamida podem ser usados como co-solventes com os solventes imiscíveis em água descritos acima.

15 A seleção de tensoativo(s) apropriado(s) para o sistema de emulsificador pode ser produzido por aquele de habilidade na técnica sem a experimentação imprópria. Tipicamente, a quantidade de tensoativos necessários para formar uma microemulsão é maior do que aquela para uma emulsificação. O sistema emulsificador compreende pelo menos um tensoativo capaz de formar uma microemulsão do agente químico ativo na diluição em água, por exemplo, pelo menos um tensoativo não-iônico tais como produto de condensação e um óxido de poliC₂₋₄ alquilenos. Combinações de tensoativos não-iônicos fortemente hidrofóbicos (HLB >9, de preferência > 13) e 20 tensoativos aniônicos hidrofóbicos são também emulsificadores preferidos para a formação de microemulsões.

O termo "tensoativo" como usado no presente relatório significa uma substância química que age como um agente de atividade superficial 25 que pode prover espumação, umectação, dispersão e emulsificação de propriedades e que é catiônico, aniônico, não-iônico ou anfotérico.

Como co-tensoativos, tensoativos não-iônicos com baixo HLB ou álcoois de (C₄ a C₁₀) alquila de cadeia curta podem ser usados para diminuir o HLB da formulação e para reduzir a tensão superficial entre água e óleo. 30 Solventes, tais como ésteres de metila de ácido graxo tendo um comprimento de cadeia de carbono de 8 a 12 podem prover características de emulsificação e solubilidade desejada.

Escolhendo um tensoativo e co-tensoativo apropriados, se necessário, e os outros componentes do concentrado microemulsificável é possível aquele de habilidade normal na técnica sem a experimentação imprópria. Um guia útil para a preparação de emulsificações pode ser encontrado na patente U.S. no. 5.242.907, cujo conteúdo é incorporado aqui por referência. A quantidade de tensoativos exigidos para emulificar um óleo dependerá da quantidade de óleo na emulsão, mais especificamente a área de superfície interfacial que é proporcional à quantidade do óleo emulsificado a um tamanho de partícula constante.

O sistema emulsificador pode compreender um único tensoativo, mas em concretizações preferidas é mais vantajosamente uma combinação de tensoativos compreendendo pelo menos um tensoativo aniônico ou catiônico e pelo menos um tensoativo não-iônico. De preferência, o sistema de emulsificador compreende tensoativo(s) em uma quantidade de desde cerca de 5% a cerca de 40% em peso do concentrado emulsificável. Exemplos de tensoativos úteis incluem tensoativos não-iônicos selecionados do grupo que consiste em (1) um éter de mono- C_{2-6} alquila de um copolímero por blocos de óxido de poli C_{2-4} alquilenos tendo pelo menos uma primeira região por blocos de óxido de polialquilenos e uma segunda região por blocos de óxido de polialquilenos em que o óxido de polialquilenos na dita primeira região é diferente do que o óxido de polialquilenos na dita segunda região. De preferência, a porção de éter de C_{2-6} alquila é um éter de C_{3-5} alquila, mais de preferência um éter de C_4 alquila, do copolímero por blocos de óxido de alquilenos. Também de preferência, a porção de copolímero por blocos de óxido de alquilenos é de preferência um copolímero por blocos de óxido de etileno/propileno. De preferência a porção de óxido de etileno representa de cerca de 10 a cerca de 90% em mol a de cerca de 25 a cerca de 75% em mol do copolímero por blocos. Um material particularmente preferido está disponível sob a marca registrada Etilan NS-500LQ, disponível da Akzo Nobel; (2) um produto de condensação de óleo de rícino de um óxido de poli C_{2-4} alquilenos. De preferência a porção de óxido de alquilenos é óxido de etileno. De preferência o grau de alcoxilação é de cerca de 10 moles a cerca de 100 moles de óxido

de alquileno por mol de óleo de rícino, mais de preferência cerca de 20 moles a cerca de 70 moles de óxido de alquileno por mol de óleo de rícino. Um óleo de rícino alcoxilado altamente preferido está disponível sob a marca registrada Agnique CSO-36, disponível da Cognis.; (3) um mono- ou diéster de um ácido C_{12-24} graxo e óxido de poli C_{2-4} alquileno, onde os grupos de ácido graxo podem ser iguais ou diferentes. De preferência, os grupos de ácido graxo são iguais quando dois tais grupos estão presentes. Também de preferência, os grupos de ácido graxo são grupos de ácido C_{12-20} graxo, mais de preferência grupos de ácido C_{12-18} graxo, mais de preferência lauroíla, oléico, caprílico ou miristoléico. Além disso, a porção de óxido de poli C_{2-4} alquileno é de preferência polietóxi e o número de grupos de óxido de alquileno na porção de óxido de poli C_{2-4} alquileno é de preferência de cerca de 2 a cerca de 40 de unidades de repetição. Materiais altamente preferidos desse tipo incluem Kessco PEG 400DL (Stepan) e Emerest 2620 (Cognis).

Em uma concretização particular, a formulação da presente invenção compreende, como um tensoativo não-iônico, copolímero de óxido de propileno (PO) e óxido de etileno (EO) e/ou um triestireno fenol etoxilado. Um copolímero de PO e EO adequado é polímero por blocos de alfa-butil-ômega-hidroxi poli (oxipropileno) com poli (oxietileno) e tem um peso molecular de 2400 a 3500. Exemplos comercialmente disponíveis desse copolímero são Toximul[®], Witconol[®] e Atlas[®]. Em uma concretização particular da presente invenção, o copolímero está presente em um concentrado emulsificável a entre cerca de 0,5 e cerca de 10% em peso e de preferência a cerca de 1 a 5% em peso. Um triestireno fenol etoxilado adequado é alfa-[2,4,6-tris[1-(fenil)etil]fenil]-ômega-hidróxi poli(oxietileno). Adequadamente, o teor de poli(oxi etileno) produz em média de cerca de 4 a cerca de 150 moles. Um exemplo comercialmente adequado desse tensoativo é Soprofor BSU[®]. Em uma concretização particular, esse tensoativo está presente no concentrado a entre cerca de 1 e cerca de 15% em peso e de preferência de 6 a 10% em peso.

Tensoativos aniônicos adequados incluem um poli(óxi-1,2-etanodiol)-alfa- C_{10-15} alquil-ômega-hidróxi fosfato ou sulfato e/ou um ácido

C₁₀₋₁₃ alquilbenzenossulfônico. De preferência, um poli(óxi-1,2-etanodiil)-alfa-C₁₀₋₁₅ alquil-ômega-hidróxi fosfato ou sulfato é um poli(óxi-1,2-etanodiil)-alfa-tridecil-ômega-hidróxi fosfato ou sulfato. Também, a porção de (óxi-1,2-etanodiila) do composto está presente em cerca de 3 a cerca de 9, de preferência cerca de 6, unidades de repetição por molécula. Um composto adequado para o poli(óxi-1,2- etanodiil)-alfa-C₁₀₋₁₅ alquil-ômega-hidróxi fosfato está disponível como Stepfac 8181 (Stepan). Um composto adequado para o ácido C₁₀₋₁₃ alquilbenzenossulfônico é Biosoft S-100 (Stepan). Tensoativos aniônicos adequados adicionais incluem os derivados de fosfato e sulfato de alquil fenóis etoxilados tais como -[EO]₂₋₂₀- di e triestirilfenóis, nonilfenóis, dinonilfenol e octilfenóis.

Onde sais do grupo fosfato ou sulfato são desejáveis, o sal pode ser um sal com qualquer base contanto que a base não seja incompatível com qualquer um dos outros ingredientes incluindo o(s) agente(s) químico(s) ativo(s). Particularmente adequados são sais de fosfato de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, amônia ou uma amina orgânica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, uma mono-, di- ou trialkilamina inferior, por exemplo etil-, dietil-, trietil- ou dimetil-propilamina, ou um mono-, di- or tri-hidróxi-alkilamina inferior, for exemplo mono-, di- ou trietanolamina.

Em uma outra concretização, o tensoativo aniônico é um estirilfenol polietoxiéster fosfato. Um tensoativo aniônico adequado é fosfato de éster de alfa-[2,4,6-tris[1-(fenil)etil]fenil]-ômega-hidróxi poli(oxietileno). In particular, esse composto está presente como uma mistura de ésteres de fosfato de monoidrogênio e diidrogênio e os sais de amônio, cálcio, magnésio, potássio, sódio e zinco correspondentes. Adequadamente, o teor de poli(oxietileno) produz em média de cerca de 4 a cerca de 150 moles. Um exemplo comercialmente disponível desse tensoativo é Soprofor 3D33®. Em uma concretização particular, esse tensoativo está presente a entre cerca de 5 e cerca de 10% em peso.

Tensoativos catiônicos adequados para o uso na presente invenção incluem C₁₄₋₂₀ aminas graxas de PoliC₂₋₄ alcoxiladas, de preferência C₁₂₋₁₈ aminas graxas de poliC₂₋₄ alcoxiladas, mais de preferência um sebo

amina de poliC₂₋₄ alcoilado. A porção de poliC₂₋₄ alcoilada desse componente está de preferência presente ou em 2-8 (mais de preferência 2-5) unidades de repetição por molécula ou a porção de poliC₂₋₄ alcoilada desse componente está de preferência presente em cerca de 14 a cerca de 18
5 (mais de preferência cerca de 16) unidades de repetição por molécula ou mais de preferência é -[EO]₂₋₂₀- e suas misturas. Compostos de amina particularmente úteis incluem os Toximuls tais como TA-2, -3, -4, -5, -6, -7, -7, -8, -9, -10, -11, -12, -13, -14, -15, -16, -17, -18, -19 e - 20 (Stepan); e suas misturas. Tensoativos catiônicos adequados adicionais incluem as alcanol amidas de ácido graxo tais como, por exemplo, as Witcamides (Witco).
10

Agentes químicos ativos insolúveis preferidos em água incluem aqueles pesticidas que são agente químico ativo substancialmente insolúvel em água, algumas vezes chamado aqui por brevidade de um ingrediente ativo "insolúvel em água" ainda que ele tem solubilidade mensurável em água.
15 Esse ingrediente ativo de preferência tem uma solubilidade em água desionizada a 20°C, não mais do que cerca de 5000 mg/1. Ingredientes ativos insolúveis em água especialmente preferidos úteis na presente invenção têm uma solubilidade em água desionizada a 20°C, não mais do que cerca de 2000 mg/1.

20 Pesticidas e materiais pesticidamente ativos incluem, sem ser limitados a, herbicidas, fungicidas, insecticidas, miticidas, acaricidas, moluscicidas, nematocidas, bacteriocidas, reguladores de crescimento de planta e reguladores de crescimento de inseto. Ingredientes ativos substancialmente insolúveis em água adequados para o uso na presente invenção incluem,
25 mas não são limitados aos pesticidas indicados bem como suas misturas. O nome comum usado para designar os compostos individuais podem ser encontrados em várias fontes incluindo The Pesticide Manual, 12th edition, 2000, British Crop Protection Council.

Fungicidas úteis na presente invenção incluem azoxistrobin, bti-
30 tertanol, clorotalonila, ciproconazol, ciprodinila, difenoconazol, fenpiclonila, fenpropidin, fenpropimorph, fludioxonila, furalaxila, mefenoxam (r-metalaxila), metalaxila, miclobutanila, oxadixila, penconazol, propiconazol, pirifenox, pi-

roquilon, tiabendazol, tiofanato-metila, triadimefon, triadimenol e trifloxistrobin;

Inseticidas úteis na presente invenção incluem abamectina, bifentrina, bromopropilato, carbarila, clorpirifos, clotianidina, gama-cialotrina, lambda-cialotrina, cipermetrina, beta-cipermetrina, ciromazina, difenturon, emamectin benzoato, fenoxicarb, tau-fluvalinato, furatiocarb, imidacloprid, lufenuron, metidation, compostos de organofósforo, permetrina, profenofos, pimetozina, teflutrina, tiacloprid e tiametoxam;

Herbicidas úteis na presente invenção incluem acetoclor, ametrina, butafenacila, clortoluron, clodinafop, dimetaclor, dimetenamid, dimetenamid-P, fenclorim, fluazifop-butila, fluazifop-p-butila, flumeturon, flumetsulam, mesotriona, metolaclor, S-metolaclor, norflurazon, pretilaclor, prodiamina, prometrina e piridato;

Reguladores de crescimento tais como cimectacarb, flumetralina, paclobutrazol e trinexapac-etila;

Protetores tais como fluxofenima, benoxacor, cloquintocet metila, diclormid, flurazol; e

Ativadores de planta tal como acibenzolar-s-metila.

Materiais granulares adequados para o uso na preparação de formulações granulares da presente invenção incluem aqueles descritos nas patentes U.S. nos. 4.015.973; 4.954.134; 5.019.564; 5.078.779; 5.207.389; 5.228.895; 5.242.690; 5.739.081; 6.180.565; 6.231.660; 6.375.969; 6.416.775; 6.579.831; 6.613.138. e a Publicação de Pedido de Patente U.S. Nos. 2005/0113257, cujos conteúdos são incorporados aqui por referência.

Formulações granulares oferecem vantagens significativas na embalagem, facilidade de manipulação e segurança, em relação a formulações líquidas. Embora não sendo limitados a qualquer tamanho particular, os grânulos da presente invenção tipicamente têm um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10 mm, de preferência entre cerca de 0,25 a cerca de 5 mm, e mais de preferência entre cerca de 0,5 a cerca de 3 mm, embora tamanhos externos dessa faixa possam ser usados.

Os grânulos podem ser virtualmente de qualquer forma desejava-

da, por exemplo, esferas, cilindros, elipses, barras, cones, discos, agulhas e formas irregulares. De modo ideal, os grânulos são aproximadamente esféricos e têm uma superfície macia, que dá às características de fluxo desejada dos grânulos em forma de massa.

- 5 Grânulos pequenos, por exemplo, grânulos cerca de 0,1 a cerca de 3 mm de diâmetro, de preferência de tamanho uniforme, tendem a estar fluindo livre e baixo polvilhamento. Embora composições granulares possam ter altas densidades aparentes, por exemplo, maior do que $0,0016 \text{ kg/dm}^3$ (60 libras por pé cúbico), é algumas vezes vantajosos usar grânulos menores com uma densidade aparente mais baixa para eficazmente transportar e
- 10 distribuir a quantidade exigida de material pesticidamente ativo sem quantidades excessivas de veículo inerte.

De preferência os grânulos retêm sua integridade física durante a manipulação e espalhamento, e, no caso de grânulos dispersáveis, tipicamente se desintegram quando água de irrigação ou aguaceiro é aplicado

15 atinge a partícula. No umedecimento, esses grânulos podem ser desintegrar (floração) para cobrir a superfície de solo. Essa floração pode cobrir uma área muitas vezes a área original coberto pelo grânulo.

Os concentrados microemulsificáveis podem ser aplicados aos

20 grânulos tais que os agentes químicos ativos podem ser carregados em uma quantidade até cerca de 30 por cento em peso dos grânulos. Os agentes químicos ativos podem ser homogeneamente distribuídos através de todo o grânulo, impregandos por spray nos, ou revestidos sobre os grânulos.

Além dos componentes do concentrado emulsificável, em geral,

25 os grânulos podem incluir materiais de enchimento (também chamados de um veículo), agentes tensoativos (termo esse que pode incluir dispersantes e agentes de umedecimento) e agentes auxiliares tais como aglutinantes, estabilizadores e agentes de tamponamento. O material de enchimento pode ser inerte, ou pode servir com uma função biológica, tal como agindo como

30 um fertilizante. O material de enchimento, bem como os outros componentes, de preferência não degradariam o material pesticidamente ativo durante a preparação de grânulo ou na armazenagem de longo prazo ou no uso no

campo. Aqueles de habilidade na técnica podem prontamente selecionar componentes de grânulo apropriados para satisfazer esses critérios.

Tipicamente, as partículas de material de enchimento são partículas de material de enchimento finamente divididas, e podem incluir materiais de enchimento de minério inerte. O tamanho de partícula do material de enchimento dependerá do uso final do grânulo.

Acredita-se que a absorbância dos grânulos resulte em parte das inclusões de vazias entre as partículas finamente divididas. Correspondentemente, o grau de vedação influenciará o grau de absorbância dos grânulos. A absorbância pode também ser variada por escolha de materiais de enchimento diferentes que afetam a vedação. O grau de absorbância pode ser sintonizada finamente ulteriormente por uso de uma mistura de materiais de enchimento diferentes. Por exemplo, materiais de enchimento de perlita expandidos processados a quente tendem a levar a grânulos altamente absorventes, enquanto materiais de enchimento de talco ou mica levam a grânulos menos absorventes. O grau de absorbância de um grânulo pode assim ser variado por variação da razão de perlita processada a quente para mica.

Os materiais de enchimento podem ser compostos inertes que, na aplicação, rompem durante um tempo, mas não provêm nenhuma outra propriedade, ou eles podem eles próprios prover uma função útil além de meramente se romper durante um tempo para liberar o material pesticidamente ativo.

Em um aspecto, os materiais de enchimento são insolúveis em água. O próprio material de enchimento finamente dividido pode ser absorvente, como no caso de terras diatomáceas, atapulgita ou zeólitos, mas isso não é essencial como é a absorbância total do grânulo ao invés de que das partículas individuais que é importante para o trabalho da invenção. No entanto, a absorbância total de grânulos usualmente aumenta quando partículas absorventes são usadas.

Veículos ou materiais de enchimento inertes incluem componentes de mineral tais como dolomita e calcário, aditivos de peso leve tais como sílica expandida, cinza fina, lime hidratada, farinha de trigo, farinha de miné-

rio, palha de trigo moída, celulose e farinha de soja. Terras minerais e argilas tais como bentonita, caulín, atapulgita, terra diatomácea, zeólitos, carbonato de cálcio, talco, mica de muscovita e materiais fabricados tais como sílicas precipitadas e silicatos, silicato de alumínio, sódio potássio fundido (perlita processada a quente ou materiais orgânicos tais como carvões, lignitas e plásticos podem também ser usados. Materials preferidos incluem perlita processada a quente, talco e mica de muscovita, e combinações de tais materiais. A forma de partícula de tipo placa em geral desses materiais permite-os separar entre si mais prontamente quando grânulos (fabricados por extrusão, granulação na bateia ou outros meios) são dispersos em água. Materiais de enchimento adicionais incluem aglomerado de partícula de madeira finamente moída, que inclui aproximadamente cerca de 10% em peso de uma resina de uréia-formaldeído, e farinha de palha de trigo que resulta de aglomerado de partícula de palha de trigo finamente moído, que inclui uma resina de difenilmetano diisocianato. Em ambos os casos, a resina adicional pode auxiliar na produção de um substrato granular que não degrada durante a manipulação mas rompe na exposição à água. Outros compostos inertes que satisfazem a densidade aparente e que dimensionam especificações podem também ser usados.

Em um aspecto da invenção, o material de enchimento funciona como um fertilizante. Fertilizantes tipicamente provêm pelo menos um dos nutrientes de planta de nitrogênio, fosfato ou potássio. Veículos representativos que funcionam como componentes de fertilizante incluem uréia, uréia revestida com enxofre, isobutilideno diuréia, nitrato de amônio, sulfato de amônio, fosfato de amônio, triplo superfosfato, ácido fosfórico, sulfato de potássio, nitrato de potássio, metafosfato de potássio, cloreto de potássio, carbonato de dipotássio, óxido de potássio e uma combinação desses. Nutrientes do solo incluem cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, cobre, zinco; seus óxidos, seus sais e suas combinações. Materiais de modificação incluem produtos orgânicos naturais tais como ácido húmico, farinha grossa de sangue, farinha grossa de osso, farinha grossa de semente, farinha grossa de ave e farinha grossa de soja; farinha grossa carne; resíduo de animal ori-

undo de várias fontes de animal; lama ativada, pêlo de animal hidrolisado; sub-produtos de peixe; quitina; compostos; e suas combinações.

Um aglutinante pode ser usado para aglomerar os componentes dos grânulos. Quando presente, o aglutinante pode ser tipicamente usado em quantidade até cerca de 20 por cento em peso (base seca) da composição granular, mais tipicamente entre cerca de 2 a cerca de 20 por cento em peso. O aglutinante liga os ingredientes em um substrato granular que resiste a atrito e não rapidamente degradará, e portanto, substancialmente mantém tamanho de partícula durante a manipulação. Exemplos de aglutinantes adequados incluem solúveis condensados por lêvedo de cerveja, lignossulfonato, lignina de carbonato de sódio, melado de cana, xarope de beterraba, melado de beterraba, melado de beterraba sem açúcar, soro, amido, solúveis de soja com melado de cana ou semelhantes, colágeno hidrolisado, soluções de aminoácido, derivados de celulose, ou aglutinantes de polímero com base em celulose. Outros aglutinantes solúveis em água tendo propriedades equivalentes para, por exemplo, solúveis condensados por lêvedo de cerveja, podem também ser usados.

O aglutinante pode ser adicionado à composição como uma solução. A solução é tipicamente provida como uma pasta à base de água tendo cerca de 40 a cerca de 50 por cento em peso de sólidos e pesando cerca de 1,190 kg/l (10 libras por galão). O aglutinante pode também ser adicionado e misturado com outros ingredientes secos, subseqüentemente misturar em uma quantidade de água.

Agentes auxiliares adicionais tais como tensoativos, dispersantes, agentes de desintegração, agentes de umidecimento e semelhantes, pode ser adicionados onde desejados para modificar as propriedades dos grânulos.

A patente RU 1.304.54 descreve quatro métodos básicos para a preparação de formulações granulares. Os quatro métodos são extrusão; aplicação de um revestimento de superfície sobre um grânulo; absorção de uma substância ativa para dentro de um grânulo; e aplicação de um aglutinante e material ativo a um pó adequado e formação de grânulos a partir da

mistura de pó.

Os grânulos podem ser preparados via um processo de extrusão, por exemplo, por extrusão de uma pré-mistura do concentrado microemulsificável e outros ingredientes sob pressão relativamente alta, (tipicamente em excesso de 0,69 MPa (100 psi) e corte do extrudado resultante em

5 comprimentos curtos. Os grânulos resultantes podem então ser secos.

Nesse processo, os componentes individuais podem ser combinados em qualquer seqüência e combinados em um misturador adequado e granulados usando-se métodos conhecidos e equipamento para a produção

10 de grânulos. Por exemplo, o material de enchimento finamente dividido e dispersante podem ser combinados entre si com água sendo adicionada antes, durante ou depois da combinação dos ingredientes secos. Alternativamente, o dispersante pode ser dissolvido primeiramente na água usada para a combinação. O concentrado microemulsificável compreendendo o(s) agente(s)

15 químico(s) ativo(s) podem ser combinados com os outros componentes usados para formar os grânulos antes da extrusão. Depois que os grânulos são formados, eles são então secos para remover excesso de umidade. Grânulos que são preparados pelo agente químico ativo por um processo de extrusão pode subsequente

20 mente ser borrifado com o concentrado microemulsificável compreendendo o(s) agente(s) químico(s) ativo(s) para aderir o(s) agente(s) aos grânulos. Os grânulos borrifados são então secos, por exemplo, em uma secadora de leito de fluido, para o teor de umidade desejado.

Grânulos podem também ser preparados por revestimento de

25 um grânulo de núcleo com um revestimento absorvente de partículas de material de enchimento. Um concentrado microemulsificável compreendendo os materiais quimicamente ativos podem então ser carregados sobre a camada de superfície dos grânulos. A quantidade de água usada pode variar dependendo da capacidade absorptiva desejada dos grânulos inertes, que pode ser controlada por variação da razão dos materiais de enchimento. Condições

30 de granulação podem também ter uma influência em uma quantidade de água exigida. Tipicamente a quantidade de água pode variar de cerca de 5

kg a cerca de 150 kg por 100 kg de mistura seca (materiais de enchimento e dispersante) e mais tipicamente é cerca de 20 a cerca de 70 kg água/100 kg de mistura seca.

5 A patente UK 1.304.543 revela um processo em que grânulos absorventes são preparados, e soluções de substâncias ativas ou substâncias líquidas, são absorvidas para dentro dos grânulos. Essas composições têm grânulos que são zeólitos calcinados de várias centenas de micra de diâmetro.

10 Grânulos preformados podem ser armazenados, e então usados para absorver uma quantidade predeterminada do material pesticidamente ativo a um tempo e lugar apropriado. Os concentrados microemulsificáveis da presente invenção podem ser borrifados sobre os grânulos, por exemplo, de um modo para distribuir a substância sobre a superfície dos grânulos absorventes tão rápido quanto possível. O spray pode ser introduzido através
15 dos gargalhos de atomização de ar para assegurar espalhamento da substância ativa líquida dos grânulos. Jatos de spray uniforme em alguns casos serão apropriados. A quantidade de material pesticidamente ativo que é absorvido sobre o grânulo variará dependendo do uso final desejado bem como a capacidade de grânulos de absorver as formulações.

20 Quando o carregamento dos grânulos pré-formados com os agentes químicos ativos, um carregamento uniforme por grânulo pode ser alcançado. Acredita-se que equilíbrio entre grânulos desigualmente carregados ocorra em períodos de tempo substanciais. Onde a absorbância do grânulo deve ser substancialmente totalmente saturada então o líquido pode
25 simplesmente ser despejado sobre os grânulos e grânulos agitados até que eles se tornem totalmente saturados.

De preferência, os grânulos são parcialmente saturados. Por exemplo, quando a capacidade de carregamento é cerca de 40 por cento, é preferido para apenas carregar a cerca de 32 por cento, isto é, cerca de 80
30 por cento de sua capacidade. É preferível carregar os grânulos a cerca de 60 a cerca de 90 por cento e mais de preferência cerca de 70 a cerca de 85 por cento de sua capacidade. Aqueles ditos, uma vez que os materiais pesti-

cidamente ativos são eficazes a concentrações relativamente baixas, e os fertilizantes são aplicados a concentrações relativamente altas, a razão em peso de materiais pesticidamente ativos para o resto dos componentes de grânulo é freqüentemente relativamente baixo.

5 Muitos fertilizantes granulares de massa seca, e outros grânulos inertes, podem ser impregnados ou revestidos com os concentrados microemulsificáveis da presente invenção. Quando a aplicação dos concentrados microemulsificáveis da presente invenção os fertilizantes granulares de massa seca, se seguiria em todas as direções para o uso e precauções nos rótulos de produto respectivos, com referência a colheitas alvo, taxas por acre, 10 textura do solo, métodos de aplicação (incluindo timing de aplicação) e colheitas rotacionais, para assegurar que os grânulos são compatíveis com o uso antecipado das composições.

 As formulações de grânulo podem ser preparadas, por exemplo, 15 usando-se qualquer tambor fechado, esteira, fita, ou outros misturador de fertilizante de massa seca comumente usado. Bocais usados para borrifar concentrados microemulsificáveis sobre os grânulos são de modo ideal colocados em uma posição apropriada, e visados apropriadamente, para prover cobertura de spray uniforme. Cuidado deve ser tomado para visar o spray 20 diretamente sobre os grânulos, e para evitar borrifamento das paredes do misturador.

 Aqueles versados na técnica podem prontamente determinar quanto ingrediente quimicamente ativo adicionar aos grânulos. Por exemplo, pode-se simplesmente considerar a taxa de aplicação dos grânulos em seu 25 uso pretendido (por exemplo, com um fertilizante), e a taxa de aplicação do ingrediente quimicamente ativo, e determinar uma razão apropriada pela qual adicionar tais materiais aos grânulos.

 Os grânulos podem também ser preparados por formação de pó molhável por combinação dos ingredientes, opcionalmente incluindo o con- 30 centrado microemulsificável, e moagem deles para prover o tamanho de partícula desejado, então subseqüentemente a transformação do pó em grânulos por uma faixa de técnicas incluindo aglomeração, secagem por spray ou

outros meios tais como granulação na bateia.

Os grânulos podem ser preparados por misturação e transformação em pelotas dos componentes individuais. A transformação em pelotas pode ser realizada usando-se equipamento de transformação em pelotas convencional, tais como bateias de transformação em pelotas e granuladores de tambor. Os grânulos resultantes, na forma de pelota, são então em geral secos para remover excesso de umidade. Grânulos que são preparados na ausência do agente químico ativo por um processo de extrusão podem ser subsequenteemente borrifados com concentrados microemulsificáveis compreendendo o(s) agente(s) químico(s) ativo(s) para aderir o(s) agente(s) aos grânulos.

Os grânulos podem ser secos usando-se qualquer meio adequado (por exemplo, nas bandejas) que não resulte no atrito ou dano. Eles podem ser secos sob temperatura elevada e/ou sob vácuo. Secadoras de leite estático e de tira podem ser usadas, embora secadoras de leite de fluido e secadoras de tambor rotativo podem ser preferidas por causa de sua eficácia relativa.

Os grânulos resultantes podem então ser peneirados, se desejado, para remover substratos granulares sub-dimensionados ou ultradimensionados. O material inadequadamente dimensionado pode ser reciclado para o estágio de misturação ou moído para o tamanho apropriado e repeneirado. Opcionalmente, o produto acabado pode ser borrifado com um óleo mineral de peso leve para prevenir polvilhamento do produto na forma volumosa.

Especificações de produto acabado de densidade aparente e dimensionamento impactarão de que maneira os grânulos podem ser aplicados. O tamanho de grânulo pode ser determinado, por exemplo, pelo sistema de índice de uniformidade/ número de guia de tamanho usado na indústria de fertilizante. O número de guia de tamanho descreve o tamanho de partícula relativo e é obtido por multiplicação do tamanho médio de partícula, nos milímetros. O índice é expresso como um número inteiro entre 1 e 100 com números mais altos que indicam melhor uniformidade e faixa de tama-

nho mais apertada. Adicionalmente, o dimensionamento pode ser determinado de acordo com ASTM E 728091 volume 11,04 em que o dimensionamento é de preferência 20% ou mais passando através de uma peneira de 14 malhas e é retido em uma peneira de 40 malhas.

5 O substrato granular fabricado de modo ideal é forte o suficiente que a partícula não se degrada durante as operações de manipulação e transporte normais. A degradação de substratos granulares resultaria em um aumento no material fino que por sua vez aumentaria a densidade aparente. Adicionalmente, material em pó ou de poeira absorve mais agente químico
10 e, portanto, resultaria na distribuição imprópria do agente químico ativo na aplicação.

De preferência, o substrato granular não degradará até que seja submetido à água. A degradação também seria minimizada quando submetida a alta umidade.

15 Os grânulos podem ser aplicados com um espalhador a seco, tal como um espalhador rotativo ou de queda, a uma área alvo. Os agentes químicos ativos podem então se associar à água, se aplicado pelo usuário ou natural, tal como chuva ou orvalho, e prontamente espalham para o local envolvente.

20 A presente invenção será melhor entendida com referência aos seguintes exemplos não limitantes.

Formulações de concentrado microemulsificável 1 e 2 foram preparadas por combinação dos solventes em um misturador e que parte do misturador. Os tensoativos foram aquecidos a fim de reduzir sua viscosidade e foram adicionados ao misturador. λ -Cialotrina fundida técnica foi então
25 adicionada e a composição foi misturada até se tornar homogênea. Os grânulos de veículo usados eram uniformes, grânulos redondos constituídos principalmente de poeira de madeira e calcário dolomítico com um diâmetro médio de 1,5 mm. Os grânulos foram carregados para um misturador de tipo
30 Munsen. Enquanto misturando-se, as concentrações microemulsificáveis líquidas foram borrifadas sobre os grânulos.

Concentrado microemulsificável 1 (MEC 1)

Ingrediente	Função	% em peso
Oleato de metila	Solvente	43,2
Álcool tetraidrofurfurílico	co-solvente	43,1
Derivado de éter de butila de copolímero por blocos de EO/PO (Toximul® 8320 disponível da Stepan)	Tensoativo não-iônico	10,0
Éster de fosfato de trisfenol etoxilato (Sprophor® 3D33 disponível da Rhodia)	Tensoativo aniônico	2,0
Lambda-cialotrina técnica (93,1%)	ingrediente ativo	1,6

Concentrado microemulsificável 2 (MEC 2)

Ingrediente	Função	% em peso
Carbonato de metila	Solvente	69,1
Álcool tetraidrofurfurílico	solvente	17,3
Derivado de éter de butila de copolímero por blocos de EO/PO (Toximul® 8320 disponível da Stepan)	Tensoativo não-iônico	10,0
Éster de fosfato de trisfenol etoxilato (Sprophor® 3D33 disponível da Rhodia)	Tensoativo aniônico	2,0
Lambda-cialotrina técnica (93,1%)	ingrediente ativo	1,6

- Um material granular compreendendo lambda-cialotrina, fora do escopo da presente invenção e descrito abaixo como grânulo comparativo 1, foi preparado com descrito acima, com a exceção de que a composição não continha nenhum tensoativo.

Grânulo comparativo 1 (comp. 1)

Ingrediente	Função	% em peso
Oleato de metila	Solvente	49,2
Álcool tetraidrofurfurílico	co-solvente	49,2
lambda-cialotrina técnica (93,1%)	ingrediente ativo	1,6

- As formulações acima foram aplicadas sobre grânulos de veículo que eram grânulos redondos, uniformes constituídos principalmente de poeira de madeira e calcário dolomítico com um diâmetro médio de 1,5 mm. As formulações foram aplicadas que direcionam um grânulo contendo 0,045% em peso de lambda-cialotrina.

- Uma quantidade conhecida do veículo tratado foi adicionada a um cilindro de 100 ml e cerca de 75 ml de água foram adicionados no topo

do veículo e foi deixado se assentar por 20 segundos com nenhuma agitação. O sobrenadante foi removido com uma pipeta de plástico longa e foi filtrado através de um filtro de 0,2 micron para remover quaisquer partículas suspensas. O sobrenadante filtrado foi analisado quanto a lambda-cialotrina. Os resultados de extração de lambda-cialotrina indicados na tabela 1 representam a concentração de lambda-cialotrina encontrada no sobrenadante em microgramas por mililitro.

Tabela 1: Concentração de lambda-cialotrina em água ($\mu\text{g/ml}$)

MEC-1	MEC 2	COMP 1
2	7	0,2

Como pode ser visto a partir dos dados na tabela 1, as formulações granulares da presente invenção liberam a lambda-cialotrina muito mais prontamente do que uma formulação similar que não contém um sistema de emulsificador. Isso permite que o ingrediente ativo mais prontamente se associe à migração de água, desse modo aumentando a cobertura do material pesticidamente ativo na área alvo.

Os seguintes procedimentos foram usados para preparar grânulos tratados com ingrediente ativo e para medir a liberação de ingrediente ativo em água que migra através dos grânulos.

Soluções de spray foram preparadas como se segue: Sopro-phor[®] BSU - triestirilfenol etoxilato com cerca de 16 moles de etoxilação disponível da Rhodia, Sopro-phor[®] 3D33 e Toximul[®] 8320 foram aquecidos em um forno a 50°C de um dia para o outro para fundir e fluidizar os tensoativos e foram invertidos várias vezes para misturar antes do uso. O mesmo foi feito para técnicas de Propiconazol e Lambda cialotrina mas a 75°C. Os solventes, THFA e/ou carbonato de propileno, foram adicionados a uma proveta de aço inoxidável limpa. Enquanto se agitando com um agitador magnético, todos os ingredientes restantes foram adicionados. As soluções foram deixadas se misturar até que todos os ingredientes fossem totalmente dissolvidos.

Grânulos foram preparados como se segue: 200 gramas de grâ-

nulos Agsorb LVM de tamanho 8/16 foram colocados em um tambor provido de refletor. O tambor foi iniciado e as soluções de spray foram aplicadas usando-se um borrifador de gatilho convencional à cortina de grânulos descendente. A quantidade de líquido aplicado foi determinada gravimetricamente por peso da garrafa de spray depois de cada spray até que a quantidade

5 desejada fosse aplicada. Depois da aplicação, os grânulos foram deixados rolar por cerca de 15 minutos. Uma nova garrafa de spray foi usada para cada solução para evitar contaminação a partir das soluções anteriores.

Um filtro de papel Whatman de 24 cm (#5) foi dobrado em um

10 cone e foi colocado em um funil de plástico limpo que era grande o suficiente para acomodar o filtro. O filtro foi pré-molhado com 3 ml de água de torneira para aderir o filtro ao funil como é prática comum. 75 gramas de Grânulos foram adicionados ao filtro. 110 ml de Água de torneira foram despejadas no topo dos grânulos. Uma jarra de vidro pequena foi colocada sob o funil para

15 capturar a passagem de água. Uma vez que 25 ml tinham atravessados, a jarra foi removida e foi tampada. A quantidade de ingrediente ativo na fase aquosa foi medida via métodos analíticos. Para a amostra preparada com formulações de lambda cialotrina, a água de torneira foi acidificada com

20 0,1% de ácido acético para prevenir hidrólise de lambda cialotrina, enquanto aguardando análise química. Essa água foi usada para ambos grânulos formulados por lambda cialotrina para a consistência. Detalhes em relação a soluções de spray, grânulos tratados e resultados analíticos que mostram o teor de ingrediente ativo na fase aquosa são indicados abaixo.

Formulações usadas para estudar liberação aumentada de ingrediente ativo

25 a partir de grânulos

Soluções de spray

	A	B*	C	D*	E	F*
Ingrediente	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
THFA	17,3	17,3	17,3	17,3		
Carbonato de propileno	69,0	81,0	69,1	81,1	73,5	93,5
Toximul 8320	10,0		10,0			
Soprophor 3D33	2,0		2,0		10,0	
Soprophor BSU					10,0	
lambda cialotrina (88%)	1,7	1,7				
propiconazol (95%)			1,6	1,6		
Azoxistrobin (97,8%)					6,5	6,5
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Grânulos tratados

	A	B*	C	D*	E	F*
Ingrediente	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
Grânulos Agsorb	93,0	93,0	93,0	93,0	90,9	90,9
Solução A	7,0					
Solução B		7,0				
Solução C			7,0			
Solução D				7,0		
Solução E					9,1	
Solução F						9,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

- 5 * Exemplos comparativos: composições fora do escopo da presente invenção

Resultados analíticos de teor de ingrediente ativo ($\mu\text{g a.i./ml}$) na fase aquosa

Formulação	$\mu\text{g a.e mL}$
A	10
B*	<1
C	9,7
D*	1,2
E	18,3
F*	5,3

(demasiadamente baixo para determinar precisamente)

5 Como pode ser visto a partir dos dados acima, as formulações granulares da presente invenção liberam os ingredientes ativos muito mais prontamente do que uma formulação similar que não contém um sistema de emulsificador. Isso permite que o ingrediente ativo mais prontamente se associe com migração de água, desse modo aumentando a cobertura do material pesticidamente ativo na área alvo.

10 Embora apenas algumas concretizações exemplares dessa invenção tenham sido descritas nos detalhes acima, aqueles versados na técnica prontamente apreciarão que muitas modificações são possíveis nas concretizações exemplares sem materialmente se afastar a partir dos novos ensinamentos e vantagens dessa invenção. Correspondentemente, pretende-se que todas as tais modificações sejam incluídas dentro do escopo dessa invenção como definidas nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Grânulo disseminado ou espalhável seco caracterizado pelo fato de que compreende:
- i) um veículo sólido;
 - 5 ii) pelo menos um agente químico ativo substancialmente insolúvel em água; e
 - iii) um sistema de emulsificador capaz de formar uma microemulsão do pelo menos um agente químico ativo substancialmente insolúvel em água (ii) na diluição em água.
- 10 2. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o agente químico ativo substancialmente insolúvel em água compreende pelo menos um pesticida.
3. Grânulo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo substancialmente insolúvel em água com-
- 15 preende pelo menos um pesticida selecionado do grupo que consiste em herbicidas, fungicidas, insecticidas, miticidas, acaricidas, moluscicidas, nematocidas, bacteriacidas, reguladores de crescimento de planta e reguladores de crescimento de inseto.
4. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
- 20 fato de que o agente químicoativo tem uma solubilidade em água em água desionizada a 20°C de não mais do que 5000 mg/l.
5. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende pelo menos um tensoativo não-iônico.
- 25 6. Grânulo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende um produto de condensação de óleo de rícino e um óxido de poliC₂₋₄ alquileno.
7. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende pelo menos um tensoativo não-iônico tendo um HLB >9 e pelo menos um tensoativo aniônico hidro-
- 30 fóbico.
8. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que o veículo sólido é um material inerte.

9. Grânulo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um grânulo dispersável.

5 10. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um material fertilizante.

11. Método de produção de grânulos disseminados ou espalháveis secos contendo pelo menos um agente químico ativo, caracterizado pelo fato de que a aplicação a ou a incorporação em um veículo sólido

10 i) pelo menos um agente químico ativo substancialmente insolúvel em água; e

ii) um sistema de emulsificador capaz de formar uma microemulsão do pelo menos um agente químico ativo substancialmente insolúvel em água na diluição em água.

15 12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo substancialmente insolúvel em água compreende pelo menos um pesticida.

20 13. Método de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo substancialmente insolúvel em água compreende pelo menos um pesticida selecionado do grupo que consiste em herbicidas, fungicidas, insecticidas, miticidas, acaricidas, molluscicidas, nematocidas, bacteriacidas, reguladores de crescimento de planta e reguladores de crescimento de inseto.

25 14. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo tem uma solubilidade em água em água desionizada a 20°C de não mais do que 5000 mg/l.

15. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende pelo menos um tensoativo não-iônico.

30 16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende um produto de condensação de óleo de rícino e um óxido de poliC₂₋₄ alquileno.

17. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo

fato de que o sistema de emulsificador compreende pelo menos um tensoativo não-iônico tendo um HLB >9 e pelo menos um tensoativo aniônico hidrofóbico.

5 18. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um material inerte.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um grânulo dispersável.

20. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um material fertilizante.

10 21. Método de produção de grânulos disseminados ou espalháveis secos de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 i) preparação de pelo menos um concentrado microemulsificável compreendendo pelo menos um agente químico ativo substancialmente insolúvel em água e um sistema de emulsificador; e

ii) aplicação do concentrado microemulsificável ao ou incorporação do concentrado microemulsificável em um veículo sólido.

22. Método de fornecimento de um agente químico ativo a um sítio a ser tratado, caracterizado pelo fato de que compreende:

20 i) aplicação no sítio de uma composição granular de disseminada ou espalhável seca compreendendo

a) um veículo;

b) pelo menos um agente químico ativo substancialmente insolúvel em água; e

25 c) um sistema de emulsificador capaz de formar uma microemulsão do agente químico ativo substancialmente insolúvel em água (b) na diluição em água; e

ii) permissão da dita composição granular seca ser posta em contato com água.

30 23. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo substancialmente insolúvel em água compreende pelo menos um pesticida.

24. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo substancialmente insolúvel em água compreende pelo menos um pesticida selecionado do grupo que consiste em herbicidas, fungicidas, inseticidas, miticidas, acaricidas, molluscicidas, nematocidas, bacteriacidas, reguladores de crescimento de planta e reguladores de crescimento de inseto

25. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o agente químicoativo tem uma solubilidade em água em água desionizada a 20°C de não mais do que 5000 mg/l.

26. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende pelo menos um tensoativo não-iônico.

27. Grânulo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende um produto de condensação de óleo de rícino e um óxido de poliC₂₋₄ alquilenos.

28. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o sistema de emulsificador compreende pelo menos um tensoativo não-iônico tendo um HLB >9 e pelo menos um tensoativo aniônico hidrofóbico.

29. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um material inerte.

30. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um grânulo dispersável.

31. Método de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o veículo sólido é um material fertilizante.

RESUMO

Patente de Invenção: "GRÂNULO DISSEMINADO OU ESPALHADO SECO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DO MESMO E MÉTODO DE FORNECIMENTO DE UM AGENTE QUÍMICO ATIVO A UM SÍTIO A SER TRATADO".

5

Um grânulo disseminado ou espalhável seco tendo uma composição aplicada compreendendo um agente químico ativo capaz de formar uma microemulsão na diluição com água.